



# MODELES STRUCTURAUX ET FONCTIONNELS DU SITE ACTIF DES HYDROGENASES [NIFE] : DE NOUVEAUX CATALYSEURS BIO-INSPIRES POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE

Yohan Oudart

## ► To cite this version:

Yohan Oudart. MODELES STRUCTURAUX ET FONCTIONNELS DU SITE ACTIF DES HYDROGENASES [NIFE] : DE NOUVEAUX CATALYSEURS BIO-INSPIRES POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE. Catalyse. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00112201

**HAL Id: tel-00112201**

**<https://theses.hal.science/tel-00112201>**

Submitted on 7 Nov 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Joseph Fourier-Grenoble I  
Sciences et géographie

# Mémoire de Thèse

Présentée par  
**Oudart Yohan**

Pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université Joseph Fourier**

Discipline : Chimie  
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet et du 30 mars 1992)

## **Modèles structuraux et fonctionnels du site actif des hydrogénases [NiFe] : de nouveaux catalyseurs bio-inspirés pour la production d'hydrogène**

Soutenue le 28 septembre 2006 devant le jury composé de :  
Moutet Jean-Claude, Président du Jury  
Réglier Marius, Rapporteur  
Schollhammer Philippe, Rapporteur  
Fontecave Marc, Directeur de thèse  
Artero Vincent, Responsable de thèse

Travaux effectués au Laboratoire de Chimie et Biochimie des Centres Redox Biologiques  
UMR CNRS-UJF-CEA 5047,  
DRDC/CB CEA-Grenoble Bat K' 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9 (France)

« L'hydrogène et l'oxygène qui la constituent [l'eau], utilisés isolément ou simultanément fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable. »  
Jules Verne, in *L'île mystérieuse*

« La vie c'est ça, un bout de lumière qui finit dans la nuit »  
Céline, in *Voyage au bout de la nuit*

## Remerciements :

Ces trois années passées au Laboratoire de Chimie et Biochimie des Centres Redox Biologiques ont été très enrichissantes. J'y ai vraiment appris à faire de la recherche. Je tiens à en remercier Marc pour m'avoir permis d'intégrer *in extremis* ce laboratoire, pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir et enfin pour la liberté et la confiance qu'il m'a accordé. La personne que je dois le plus remercier (et pas seulement par obligation morale) est bien sur Vincent qui est, je pense l'un des meilleurs directeur de thèse qui soit : tes connaissances sont démesurées et tu as très souvent une solution aux problèmes rencontrés ce qui est bien pratique. J'ai apprécié ton encadrement, ni trop pressant, ni trop laxiste, ta façon de faire passer l'air de rien tes choix de manips (t'avais pas besoin du traité de manipulation, étant déjà très fort) et la liberté que tu m'a laissé. Vraiment merci. Et tu m'as aussi fait découvrir que la montagne ne se résumait pas aux télésièges. Si j'ai pu apprécier la montagne autrement qu'en bon Parisien, c'est en partie grâce à toi.

Et je remercie aussi tout les gens que j'ai côtoyés et qui contribuent à la bonne ambiance du labo: Stéph' pour ses judicieux conseils et ses blagues à deux balles (mais qui font toujours rire), Olive et Nico pour leur bonne humeur, leur franchise et m'avoir dégourdi les jambes de temps en temps malgré mon manque de motivation, Caro<sup>1</sup> aussi pour sa bonne humeur (mais pas toujours) et son attitude volontaire, Adeline pour sa fraîcheur, sa spontanéité et tant d'autres défauts (et la même chose pour Chantalouette avec une dose de sagesse en plus), Etienne, Vincent et Sandrine pour leurs patience lorsque je pose des questions de bioch', Sandrine encore pour ses conseils de montagne et m'avoir permis de rencontrer une grande, Nat' pour son boulot.

Les filles de bio, ne vous laissez pas guider par Carole M.<sup>2</sup> dont la joie, la sympathie...sont les plus grands atouts. Préférez lui DJ Alexia Spielberg qui attend son heure, ou la meilleure prof d'allemand au monde (Guten Tag Gunhild), ou Emilie Jolie qui peut en plus vous sauver la vie, ou Maité vraiment très gentille ou Carine la pollueuse sympathique, ou Caro<sup>3</sup> pour ses histoires du quotidien que j'aime beaucoup.

J'ai aussi une pensée pour tous ceux qui ont déjà quitté le labo: Carole B., la plus mauvaise monitrice de ski au monde qui ne trouve même pas de champignons mais qui m'a supporté 1 an ce qui est déjà pas mal et qui m'a permis de bien diminuer mon aversion pour l'électrochimie, Matthew<sup>4</sup> super compagnon de paillasse, p'tit Seb<sup>4</sup> pareil, grand Seb<sup>4</sup> qui m'a beaucoup appris au début de ma thèse, Seb. C.<sup>4</sup> bon camarade de paillasse et de soirée, DjouDjou formidable collègue troubleshooter multirécidiviste, Tamij mon indienne préférée, Florence<sup>4</sup>, ma mystérieuse camarade de thèse.

Et ceux que j'ai côtoyé d'assez près mais trop brièvement : Aziz, Rainer, Aurore, Florence (Charney), Hélène, Michael, Pascal Candéloro...

Je remercie aussi Jean-Claude Moutet, Marius Réglier et Philippe Schollhammer pour avoir examiné ces travaux.

Voilà un grand merci à tous d'avoir permis d'effectuer mes travaux de doctorat dans d'aussi bonnes conditions.

---

<sup>1</sup> Mme La Marquise des Cailloux

<sup>2</sup> Le Diable s'habille en gilet noir

<sup>3</sup> Ranquet

<sup>4</sup> La Recherche reconnaissante



## Table des matières

<b>Introduction générale :</b>	7
<b>Chapitre 1 : Des hydrogénases et de leurs modèles :</b>	13
A) Les hydrogénases.....	15
1) Généralités .....	15
2) Les classes d'hydrogénases :.....	16
a) Tests d'activité.....	16
b) Les hydrogénases à fer seul .....	16
c) Les hydrogénases sans cluster [Fe-S].....	16
d) Les hydrogénases [NiFe] et [NiFeSe].....	17
3) Structures des hydrogénases:.....	18
a) Les hydrogénases à fer seul.....	18
b) Les hydrogénases sans cluster fer soufre.....	18
c) Les hydrogénases [NiFe] et [NiFeSe]. .....	19
i. Les hydrogénases [NiFe].....	19
ii. Hydrogénases [NiFeSe].....	21
4) Aspects spectroscopiques :.....	22
5) Mécanisme : .....	24
6) Les approches théoriques : .....	25
B) Les modèles .....	26
1) Les modèles structuraux .....	26
a) Modèles de l'environnement du fer: les modèles $\{FeS_2(CO)_x(CN)_y\}$ .....	27
b) Modèles bimétalliques nickel-fer .....	28
i. Réaction entre un complexe de fer saturé et un complexe de nickel avec des ligands labiles.....	29
ii. Ligand à deux centres métalliques .....	29
iii. Réaction d'un complexe de nickel à ligands labiles avec un complexe de fer et des ligands externes : .....	29
iv. Autoassemblage.....	30
v. Réaction d'un complexe de nickel avec un complexe de fer à ligands labiles.....	31
2) La réactivité des modèles fonctionnels.....	36
a) Mécanismes réactionnels .....	36
b) Les différents types d'activité/réactivité:.....	37
i. Formation d'hydrures et de complexes métal-dihydrogène.....	38
ii. En coordination/oxydation de l'hydrogène.....	38
c) Les tests catalytiques .....	40
i. En activation/oxydation de l'hydrogène .....	40
d) Tests électrochimiques .....	42
i. Réduction des protons: .....	42
ii. Oxydation de l'hydrogène:.....	43
e) Les complexes de nickels fonctionnels .....	43
i. Activité stœchiométrique: .....	43
ii. Activité catalytique.....	43
C) Conclusions bibliographiques.....	46
Bibliographie .....	48

<b>Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des complexes inspirés du site actif des hydrogénases :</b>	<b>53</b>
A) Les deux approches explorées	56
1) Première approche : un métal et une base adjacente	57
2) Approche hétérobimétallique	57
3) Espèces mononucléaires	58
B) Les complexes de nickel	58
1) Choix du type de ligand soufré	58
a) Les complexes à ligands monodentates	58
b) Les complexes à ligands bidentates	59
c) Les complexes de ligands tridentates	60
d) Les complexes de ligands tétradentates	60
e) Réactivité des nickel-thiolates	62
2) Choix d'un complexe de nickel	63
a) Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$	64
b) Le complexe $[\text{Ni}(\text{tpstd})]$	66
c) Le complexe $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$	67
C) Complexes binucléaires nickel-fer et nickel-ruthénium	68
1) Les complexes de fer ou de ruthénium à ligands labiles	68
2) Réactions entre le $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et des complexes de fer	70
a) Réaction avec $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{THF})]^+$	70
i. Contexte bibliographique	70
ii. Synthèse et caractérisation	71
b) Réaction avec $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$	73
i. Introduction	73
ii. Résultats	73
3) Modèles nickel-ruthénium	74
a) Synthèse des complexes précurseurs de ruthénium	75
b) $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	76
i. Synthèse et purification	76
ii. Caractérisation	76
c) $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{BF}_4$	79
i. Synthèses et purifications	79
ii. Caractérisations	80
d) $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$	81
i. Synthèse et purification	81
ii. Caractérisations	82
e) $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	84
i. Synthèse et purification	84
ii. Caractérisations	84
f) $[\text{NEt}_4][\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]$	85
i. Synthèse et purification	85
ii. Caractérisations	85
D) Complexes monométalliques en environnement soufré	86
1) Modèles possédant une base adjacente	87
a) Les complexes de nickel	87
b) Les complexes de ruthénium	87
c) Synthèse du ligand <i>N</i> -benzyl-1,2-diphényl-2',6-dithia-4-azaheptane («NS <sub>2</sub> ») :	88
i. Synthèse et purification	88
ii. Caractérisations	88
d) Complexe $[\text{«NS}_2\text{» Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$	88

i. Synthèse et purification .....	88
ii. Caractérisations: Synthèse et purification.....	89
e) [«NS <sub>2</sub> »Ru (CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	89
i. Synthèse et purification .....	89
ii. Caractérisations: .....	90
2) Les modèles mononucléaires du nickel et du ruthénium.....	91
a) «C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> »: 1,2-diphényl-2,6-dithiaheptane .....	91
b) [«C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> » Ru (CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	91
i. Synthèse et purification .....	91
ii. Caractérisations: .....	91
c) Complexe [«C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> » Ru( <i>p</i> -cymène)Cl]Cl.....	92
i. Synthèse et purification .....	92
ii. Caractérisations : .....	93
d) Complexe de nickel.....	94
E) Discussion : .....	95
1) Stratégie de synthèse.....	95
a) Les complexes nickel-fer .....	95
i. Les dérivés de [FeCp(CO) <sub>2</sub> (thf)] <sup>+</sup> .....	95
ii. Utilisation de [Fe(CN) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Br] <sup>-</sup> .....	96
b) Les complexes nickel-ruthénium .....	97
2) Comparaison des données cristallographiques:.....	98
3) Spectroscopie infrarouge .....	102
4) Spectroscopie RMN .....	105
F) Conclusion: .....	106
G) Perspectives .....	106
Partie expérimentale .....	109
Bibliographie.....	120

### Chapitre 3 : De l'électronique et l'électrochimie de nouveaux complexes modèles des hydrogénases

A) Spectroscopie UV-visible: .....	125
B) Electrochimie: .....	127
1) [Ni(emi)] <sup>2-</sup> et ses dérivés .....	127
a) [Ni(emi)] <sup>2-</sup> .....	127
b) [Ni(emi)Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>-</sup> .....	128
c) [Ni(emi)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .....	129
2) [Ni(xbsms)] et ses dérivés .....	130
a) [Ni(xbsms)] .....	130
b) Le [Ni(xbsms)Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>+</sup> .....	131
c) [Ni(xbsms)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	133
d) [Ni(xbsms)FeCp(CO) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> .....	134
3) Complexes mononucléaires de ruthénium:.....	134
4) Discussion:.....	135
a) Vagues en oxydation .....	136
b) Vagues en réduction .....	137
i. Vagues du ruthénium .....	137
ii. Vagues cathodiques du motif {Ni(μ-S) <sub>2</sub> } .....	139
C) Etudes RPE.....	139
1) [Ni(xbsms)Ru( <i>p</i> -cymène)Cl]Cl: .....	139
2) [Ni(xbsms)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]:.....	140
3) Interprétation des spectres RPE.....	141

D) Conclusion .....	144
Partie expérimentale .....	145
1) Electrochimie .....	145
2) Spectroscopie RPE:.....	145
Bibliographie.....	146
<b>Chapitre 4 : Du complexe <math>[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]</math> et ses dérivés</b> .....	147
A) Effets du ligand chlorure coordonné au nickel au sein du complexe $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ .....	150
B) Réactivité de $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ avec l'eau et les chlorures .....	150
1) $\text{X}_{505}$ .....	151
2) $\text{X}_{524}$ .....	152
3) $\text{X}_{698}$ .....	153
a) Synthèse à partir de $\text{X}_{505}$ .....	153
b) Synthèse à partir de $\text{X}_{524}$ .....	154
c) Caractérisations.....	156
C) Discussion: .....	157
1) L'équilibre haut et bas spin.....	157
2) La conductivité.....	158
3) Nature des espèces: .....	158
D) Conclusions et perspectives .....	160
Partie expérimentale .....	162
Bibliographie .....	162
<b>Chapitre 5 : Activité de type hydrogénase de nouveaux complexes modèles du site actif des hydrogénases <math>[\text{NiFe}]</math></b> .....	163
A) Réduction des protons ou " <i>hydrogen evolution reaction</i> " ( <i>her</i> ):.....	165
1) Les paramètres électrochimiques.....	165
2) Les catalyseurs hétérogènes.....	166
3) Les catalyseurs homogènes.....	167
a) Les paramètres catalytiques.....	167
b) Spécificité d'une réaction électrocatalytique homogène:.....	168
4) Les techniques et les conditions opératoires .....	169
a) La voltampérométrie cyclique : .....	169
i. Nature du solvant:.....	171
ii. Nature de l'électrode et de l'acide:.....	171
b) Electrolyse.....	172
B) Résultats .....	173
1) Voltampérométrie cyclique .....	173
a) Description de l'activité pour tous les composés.....	173
i. Cas du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ :.....	174
ii. Complexes mononucléaires de ruthénium: .....	175
iii. Complexes de nickel.....	178
iv. Complexes bimétalliques .....	183
2) Electrolyse:.....	186
a) Paramètres expérimentaux : .....	186
b) Exemple de $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ :.....	187
i. Conditions non standardisées .....	187
ii. Conditions standardisées : .....	189
c) Généralisation .....	189
i. Nombre et fréquence de cycles catalytiques .....	189

ii. Stabilité des catalyseurs .....	192
C) Les tests non électrochimiques.....	195
1) Formation hydrures :.....	195
a) Par protonation.....	195
b) Par transfert d'hydrures.....	195
c) Par addition oxydante du dihydrogène.....	195
2) Les tests catalytiques.....	196
a) En activation/oxydation de l'hydrogène.....	196
i. L'échange H/D .....	196
ii. Test colorimétrique au méthylviologène .....	196
b) La catalyse d'hydrogénation .....	197
D) Discussion:.....	197
1) Les données de la voltampérométrie cyclique .....	197
a) Les potentiels d'électroréduction des protons.....	197
i. Généralités .....	197
ii. Effet d'un site de protonation .....	198
iii. Rôle de la binucléarité .....	199
iv. Effet de la richesse électronique des sites métalliques.....	200
b) Analyse cinétique des voltampérogrammes cycliques .....	202
c) Modélisation numérique des voltampérogrammes cycliques.....	204
2) Les données d'électrolyse .....	208
a) Effet cinétique:.....	208
b) Effet coopératif.....	209
c) Importance de l'entité $\{Ru(p\text{-cymène})Cl\}^+$ .....	210
3) Comparaison avec les autres catalyseurs d' <i>her</i> .....	211
a) Les catalyseurs de réduction des protons non bioinspirés : .....	211
b) Les modèles du site actif des hydrogénases à fer .....	214
c) Les modèles du site actif des hydrogénases nickel-fer .....	214
E) Conclusion.....	215
F) Perspectives .....	217
Partie expérimentale .....	218
Bibliographie.....	221
<b>Conclusion :</b> .....	223
<b>Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène.</b> .....	227
A) Contextes économiques et écologiques .....	229
1) Limitations des réserves énergétiques.....	229
2) L'effet de serre : .....	229
B) Vers l'utilisation massive des piles à combustibles .....	230
1) L'hydrogène :.....	232
2) La production d'hydrogène .....	233
a) Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles .....	233
b) Production d'hydrogène à partir de l'eau : l'électrolyse.....	234
c) Autres procédés: .....	235
i. La voie thermonucléaire.....	235
ii. La photoproduction d'hydrogène : .....	235
iii. A partir de la biomasse : .....	236
3) Les piles à combustibles .....	236
a) Fonctionnement .....	236
b) Les applications : .....	238
C) Conclusion:.....	240
Bibliographie .....	241
<b>Annexe 2 : Spectres RMN <math>^1H</math> et données cristallographiques.</b> .....	243

## Abréviations

Cys :	cystéine
Py :	pyridine
Bn:	benzyl
<sup>t</sup> Bu:	ter-butyl
Cp <sup>-</sup> :	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>
Cp <sup>*-</sup> :	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> <sup>-</sup>
Ar :	groupement aromatique
M :	atome métallique
DMSO, dmsO :	diméthylsulfoxyde
THF, thf :	tétrahydrofuranne
MeCN :	acétonitrile
DMF, dmf :	diméthylformamide
Ether:	diéthyléther
Fc :	ferrocène
bdt <sup>2-</sup> :	benzène-1,2-dithiolate
cdt <sup>2-</sup> :	<i>trans</i> -cyclohexane-1,2-dithiolate
ndt <sup>2-</sup> :	<i>cis</i> -norbornane-2,3-dithiolate
edt <sup>2-</sup> :	éthane-1,2-dithiolate
pdt <sup>2-</sup> :	propane-1,3-dithiolate
acac <sup>-</sup> :	acétylacétonate
OAc <sup>-</sup> :	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
TBATFB :	tétrafluoroborate de tétrabutyle ammonium
RMN:	résonance magnétique nucléaire
EXAFS :	extended X-ray absorption fine structure
X-RD :	X-ray diffraction (diffraction des rayons X)
RPE :	résonance paramagnétique électronique
E <sub>pc</sub> :	potentiel de pic cathodique
E <sub>pa</sub> :	potentiel de pic anodique
E <sub>1/2</sub> :	potentiel de demie vague (= (E <sub>pc</sub> + E <sub>pa</sub> )/2)
ESH :	électrode standard à hydrogène
ECS :	électrode au calomel saturé
RDE:	rotating disk électrode (électrode à disque tournant)
EC:	réaction électrochimique suivi d'une réaction chimique
CE:	réaction chimique suivi d'une réaction électrochimique
IR :	spectroscopie Infrarouge
ENDOR :	electron nuclear double resonance
HYSCORE :	hyperfine sublevel correlated ESEEM
ESEEM	electron spin echo envelope modulation
XANES :	X-ray absorption near edge structure (spectroscopie d'absorption X près du seuil)
DFT :	density functional theory (théorie de la fonctionnelle de densité)
TON, Ton :	turn-over number (nombre de cycles catalytiques)
TOF, Tof :	turn over frequency (fréquence de cycle catalytique)
ESI/MS :	sectrométrie de masse en mode électrospray
UV :	ultraviolet
éq :	équivalent
M:	mol.L <sup>-1</sup>
<i>her</i> :	hydrogen evolution reaction (réaction de production d'hydrogène)

**Noms des principaux  
ligands utilisés :**

H <sub>2</sub> xbms :	1,2-bis(4-mercapto-3,3'-méthyl-2-thiabutyl)-benzène
H <sub>2</sub> S <sub>4</sub> C <sub>3</sub> :	1,3-bis(2-mercaptophenylthio)propane
H <sub>2</sub> tpS <sub>4</sub> :	2,3,5,6,8,9-triphényl-1,4,7,10-tétrathiacyclodécane
H <sub>2</sub> tptd :	2,2',11,11'-tétraphényl-1,4,7,10-tétrathiadodécane
H <sub>4</sub> emi :	N,N'-éthylène-bis(2-thioisobutyramide)
H <sub>4</sub> phmi :	N,N'-phényl-bis(2-thioisobutyramide)
bda :	benzylidène acétone (4-phényl-3-butène-2-one)
PPN <sup>+</sup> :	cation bis(triphénylphosphine)iminium
H <sub>2</sub> ttu :	1,4,8,11-tétrathiaundécane
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> :	2,3, 9,10-tétraphényl-1,4, 8,11-tétrathiaoncecan-2,9-diène
'S <sub>6</sub> ' <sup>2-</sup> :	1,2-bis((2-((2-mercaptophényl)thio)éthyl)thio)éthanthiolate
'H <sub>2</sub> S <sub>4</sub> C <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> ' :	1,3-Bis(2-Mercaptophénylthio) -2,2-méthylPropane
BME*-DACOH <sub>2</sub> :	N,N'-bis(2-mercaptoéthyl)-1,5-diazacyclooctane
N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :	N,N'-bis(méthyl)-4,7-diaza-1,10-dithiacyclodécane
PS <sub>3</sub> H <sub>2</sub> :	tris(2-phenylthiol)phosphine
S <sub>3</sub> H <sub>2</sub> :	bis(2-phenylthiol)sulfure
H <sub>2</sub> dsdm :	N,N'-diméthyl-N,N'-bis(2-sulfanyle-éthyle)-éthylénediamine
PNP :	bis-((diéthylphosphino)méthyl) méthylamine
Dppe :	éthane-1,2-diphénylphosphine
H <sub>2</sub> 'S <sub>3</sub> ' :	bis(2-mercaptophenyl)sulfure
NAD(P)H :	nicotinamide adénine dinucléotide phosphate
Hmd :	H <sub>2</sub> -forming Methylenetetrahydromethanopterin Dehydrogenase
NADH :	nicotinamide adénine dinucléotide réduite
PTA :	1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane
L <sub>N4</sub> <sup>-</sup> :	2,6-(HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N=C(CH <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sup>-</sup>
ADT <sup>2-</sup> :	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
TPP :	tétraphénylporphyrine
dppb :	1,4-bis(diphénylphosphine)butane

## Introduction générale :



L'augmentation du prix du pétrole, sa raréfaction future et l'émission de gaz à effet de serre (principalement le CO<sub>2</sub>, responsable en grande partie du réchauffement climatique actuel) que son utilisation génère, provoque un regain d'intérêt de la part de l'opinion et des pouvoirs publics pour l'emploi d'énergies alternatives. L'utilisation d'hydrocarbures peut être substituée par d'autres sources d'énergie (renouvelables, nucléaires...) pour la production d'électricité. En revanche, les carburants fossiles restent actuellement incontournables comme source d'énergie dans les transports. Pour remplacer les moteurs à hydrocarbures, un grand espoir est placé dans les piles à combustible. Leur utilisation est ancienne et a déjà fait ses preuves dans de nombreux domaines. Elles fonctionnent en convertissant de l'hydrogène et de l'oxygène en eau qui est le seul rejet. C'est donc un procédé énergétique propre. Cependant, l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Il faut donc le produire à partir de composés riches en atomes d'hydrogène (eau, biomasse, hydrocarbures...) en fournissant de l'énergie. A l'heure actuelle, la production d'hydrogène revient beaucoup plus cher que l'utilisation d'hydrocarbures, ce qui est le principal frein au développement des piles à combustible. Paradoxalement, le procédé actuel le moins cher pour produire de l'hydrogène consiste à craquer des hydrocarbures, ce qui ne résout aucun des problèmes décrits précédemment. L'augmentation constante et inéluctable du prix du pétrole pourra cependant rendre la production d'hydrogène durable compétitive dans les prochaines années ou décennies.

Ainsi, la production à faible coût d'hydrogène à partir d'une source renouvelable (biomasse, eau) est un des grands défis de la recherche énergétique. La production d'hydrogène par électrolyse peut utiliser l'eau comme source de proton. L'électrode la plus efficace utilise le platine. C'est un métal relativement rare car il représente  $5.10^{-7}$  % de la masse de l'écorce terrestre, (73<sup>ème</sup> élément le plus abondant). Il est donc cher: 37176 euros/kg, soit deux fois le prix de l'or et dix fois celui de l'argent.<sup>1</sup> La recherche d'un catalyseur moléculaire permettant de le remplacer est donc primordiale. Pour ce faire, on peut s'inspirer de la nature qui a sélectionnée des enzymes appelées hydrogénases capables de produire et d'oxyder de l'hydrogène et ce à un potentiel proche du potentiel thermodynamique. Ce sont donc des concurrentes directes du platine. Leurs sites actifs sont uniques en biologie puisqu'ils contiennent une entité organométallique fer-cyano-carbonyle. La synthèse de modèles de ces sites actifs est doublement intéressante : d'un point de vue structural car leurs structures ne ressemblaient à aucun composé connu antérieurement, et surtout d'un point de vue fonctionnel puisqu'ils utilisent des métaux abondants (nickel et fer) et sont très efficaces pour la production ou l'oxydation de l'hydrogène. Ces catalyseurs bio-inspirés pourraient jouer un rôle de premier ordre car ils pourraient être utilisés dans des dispositifs

---

<sup>1</sup> Pour plus d'informations, voir l'annexe 1 qui développe largement ces problématiques.

technologiques utilisant l'hydrogène, notamment les piles à combustible et en production de dihydrogène.

Le nickel et le fer coûtaient respectivement près de 12,5 euros/kg et moins de un euro/kg pour le fer à la même date soit plus de 3000 fois moins cher que le platine.<sup>2</sup> L'utilisation de protéines ne semble pas avantageuse d'un point de vue économique. Une des protéines les moins chères est le lysozyme d'œuf de poule. Elle est particulièrement abondante car directement extraite des œufs, stable et assez facilement purifiable. Elle coûte pourtant 11500 euros/kg. En prenant ce prix pour les hydrogénases [NiFe], le coût par site catalytique serait 70 fois plus élevé qu'avec le platine.<sup>3</sup> Néanmoins, les hydrogénases ne sont pas aussi facilement isolables que le lysozyme. Elles sont en effet sensibles à l'air, nécessitent d'être surexprimées abondamment chez un organisme hôte et ne sont pas commerciales. Le prix d'une protéine commerciale qui, comme les hydrogénases contient un cluster [Fe-S] est beaucoup plus élevé qu'avec le lysozyme. Par exemple, l'aconitase coûte 390 euros pour 250 mg (soit 1,5 millions d'euros par kilo) ce qui est 100 fois plus cher que le lysozyme.

Des modèles moléculaires de faible masse moléculaire avec des métaux abondants associeraient les avantages des approches chimiques et biochimiques sans leurs inconvénients, économiques notamment. En effet, le coût de tels composés serait bien inférieur à celui du platine même si leur synthèse nécessite plusieurs étapes. Le greffage à l'électrode de complexes métalliques est une technique beaucoup mieux maîtrisée que le greffage de protéine. De plus des conditions physiologiques strictes sont nécessaires à l'activité de ces enzymes.

Il existe deux grandes classes d'hydrogénases, les hydrogénases à fer seul et les hydrogénases [NiFe]. De nombreux modèles structuraux des sites actifs ont été décrits. Dans les cas des hydrogénases à fer seul, ils sont pertinents d'un point de vue structural et fonctionnel mais leur activité est bien inférieure à celle des enzymes. En revanche, au début de ces travaux, les modèles structuraux des sites actifs des hydrogénases [NiFe] ne possédaient pas de structures proches de celles du site actif et aucune activité n'était décrite. Les objectifs des travaux de cette thèse étaient donc de concevoir et synthétiser de nouveaux modèles structuraux du site actif des hydrogénases [NiFe] et de caractériser leur activité en production et oxydation d'hydrogène et de mieux

---

<sup>2</sup> Prix à la vente à Paris le 28 avril 2006, voir le site internet du magazine 'L'usine nouvelle': [www.indices.usinenouvelle.com](http://www.indices.usinenouvelle.com), consulté en ligne le 28/05/06

<sup>3</sup> L'hydrogénase considérée est l'hydrogénase [NiFe] de *Desulfohalobium (D.) gigas* dont la masse molaire est de 88000g/mol soit 1012000 euros par mol. Pour le platine, son coût est de 7250 euros / mol et on considère que deux sites sont nécessaires à la production d'hydrogène. Les prix des protéines sont ceux en cours en mai 2006 d'après le catalogue Sigma pour des quantités semi-industrielles. Ils ne tiennent évidemment pas compte des économies d'échelles liées à une production de masse. Ces différences ne peuvent que s'atténuer dans le futur car le prix des protéines baisserait grâce à la production industrielle, alors qu'il est probable que la rareté du platine contribue à l'augmentation de son prix.

comprendre les principes qui gouvernent la production d'hydrogène. L'objectif à long terme des travaux présentés ici est de trouver un remplaçant au platine.

Ainsi, après un état des lieux de nos connaissances en 2003 sur les hydrogénases, les modèles structuraux des sites actifs des hydrogénases [NiFe] et leurs modèles fonctionnels, nous présenterons les caractérisations des complexes modèles originaux synthétisés. Nous présenterons ensuite certaines caractéristiques électroniques de ces composés pour enfin détailler et interpréter leur activité en production /oxydation d'hydrogène.

## **Chapitre 1: Des hydrogénases et de leurs modèles**

## A) Les hydrogénases

### 1) Généralités

En 1887, Hoppe-Seyler<sup>1</sup> découvre que des bactéries peuvent décomposer le formiate en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Le nom « hydrogénase » est donné par Stevenson et Stickland<sup>2</sup> en 1931 après avoir observé la production d'hydrogène par des bactéries du colon et son utilisation pour réduire des substrats. Les hydrogénases désignent maintenant une classe d'enzyme qui peut catalyser de façon réversible l'oxydation de l'hydrogène en protons :



Elles catalysent cette réaction à un potentiel très proche du potentiel thermodynamique ( $E^\circ_{\text{app}} = -413 \text{ mV}$  dans l'eau, à 25°C, sous 0,1 bar de H<sub>2</sub> et pH 7). Dans ces organismes, l'hydrogène peut avoir deux fonctions. La première est énergétique : un excédent de pouvoir réducteur peut être stocké sous forme d'hydrogène et être réutilisé par la suite.

La seconde fonction métabolique utilise l'hydrogène comme substrat réducteur<sup>3</sup> : réduction du CO<sub>2</sub> en méthane chez *Methanobacterium*, en acide éthanoïque chez *Acetobacterium*, hydrogénation du fumarate chez *Vibrio succinogenes*, production de NAD(P)H dans les hydrogénases diaphorases chez *Ralstonia eutropha*...

Si les hydrogénases sont connues depuis plus d'un siècle, la détermination de leurs structures et plus particulièrement de leurs sites actifs a suivi un long cheminement :

En 1956, la présence de fer non hémique<sup>4</sup> est confirmée. Au cours des années 1970, des expériences<sup>3</sup> de RPE ont montré que les hydrogénases contenaient des clusters fer-soufre de type ferredoxine HiPIP (« high potential iron-sulfur protein »). En 1980, Thauer a détecté la présence de nickel dans certaines hydrogénases<sup>5</sup> donnant lieu à de nombreuses spéculations sur la nature du site actif.

Il est maintenant établi qu'il existe deux principales classes d'hydrogénases, les hydrogénases [NiFe] (et [NiFeSe]) et les hydrogénases à fer, ainsi qu'une classe apparentée appelée d'hydrogénases sans cluster [Fe-S] ou Hmd. On connaît une centaine d'hydrogénases réparties chez une quarantaine d'organismes.

## 2) Les classes d'hydrogénases :<sup>6</sup>

### a) Tests d'activité

Il existe différents tests pour caractériser l'activité des hydrogénases. La réduction du méthylviologène en présence d'hydrogène permet de suivre par colorimétrie la consommation d'hydrogène. Cette réaction est caractéristique des hydrogénases. La production d'hydrogène peut aussi être suivie par colorimétrie en suivant la réduction du benzylviologène. A l'exception de certains composés de platine,<sup>7</sup> aucun autre composé moléculaire n'est capable de l'effectuer. L'échange proton-deutérium est très utilisé pour suivre l'activité des hydrogénases. Il s'agit de la conversion dans l'eau de D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en HD et H<sub>2</sub> mesuré au moyen d'un spectromètre de masse. Alternativement, on peut mesurer leur capacité à convertir l'hydrogène para en hydrogène ortho et l'échange tritium/hydrogène.<sup>8</sup> Enfin, l'adsorption d'hydrogénases à la surface d'électrodes permet de mesurer leur activité dans les deux sens sur de très faibles quantités d'enzymes. Contrairement à d'autres techniques, l'électrochimie permet l'étude dynamique de l'enzyme et de déterminer les vitesses de réactions intrinsèques à l'enzyme sans limitations dues aux transferts électroniques entre la protéine et son environnement physiologique naturel. On peut ainsi étudier finement l'action d'inhibiteurs tel le monoxyde de carbone et de désactivateurs comme l'oxygène.<sup>9</sup>

### b) Les hydrogénases à fer

Elles ne sont présentes que chez les eubactéries et les eucaryotes dont peut être chez les mammifères.<sup>10</sup> Elles sont surtout actives en production<sup>11</sup> d'hydrogène: 9000 (*Megasphaera elsdenii*) et 50000  $\mu\text{mol}$  de H<sub>2</sub> /min /mg d'enzyme (*D.Gigas*) contre 10 (H<sub>2</sub>ase II de *Clostridium pasteurianum*) à 10400  $\mu\text{mol}$  de H<sub>2</sub> /min /mg d'enzyme (*D.Gigas*) en consommation d'hydrogène.\*

### c) Les hydrogénases sans cluster [Fe-S]

Elles sont aussi connues sous le nom de Hmd pour H<sub>2</sub>-forming methylentetrahydromethanopterin dehydrogenase. Seules certaines archées méthanogènes en possèdent. Ces hydrogénases diffèrent largement des deux autres car elles ne contiennent pas de clusters [Fe-S] et ne possèdent pas la même réactivité. En effet, elles catalysent réversiblement la réaction de réduction du N<sup>5</sup>,N<sup>10</sup>-méthényltétrahydrométhanopterine en N<sup>5</sup>,N<sup>10</sup>-méthénylnététrahydrométhanopterine en présence d'hydrogène (cf Fig. 1). Cela correspond à un transfert d'hydrure sur le substrat et à la libération d'un proton en solution. Ces hydrogénases ne sont pas capables de catalyser la réduction du méthylviologène par H<sub>2</sub>, ni de catalyser l'échange

---

\* tests colorimétriques

des protons de  $H_2$  avec le deutérium de l'eau lourde. C'est pour cela que ce ne sont pas des hydrogénases à proprement parler. Cependant, leur capacité à utiliser l'hydrogène leur vaut l'appellation "hydrogénase".

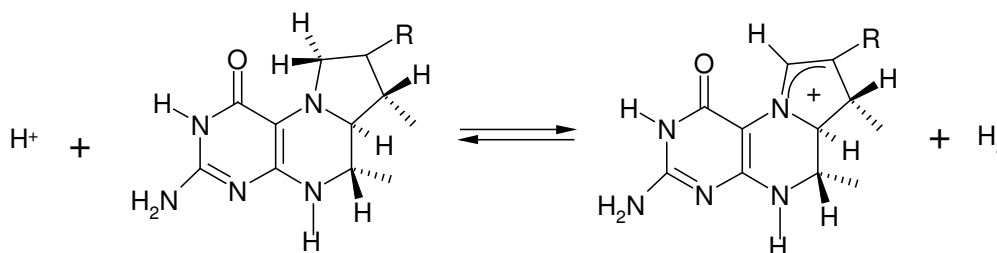


Fig. 1 : Conversion du méthylène- $H_4MPT$  en méthényl- $H_4MPT^+$ ,

L'activité de ces enzymes dépend fortement du pH. Un pH basique favorise la formation de méthényl- $H_4MPT^+$ , alors qu'un pH acide et la présence d'hydrogène favorise la formation de méthylène- $H_4MPT$ . Par exemple la réaction de déhydrogénation peut se faire avec une vitesse maximale de 2700  $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$  de protéine pour *Methanopyrus kandleri* à pH inférieur à 4,5 à plus de 90°C.

#### d) Les hydrogénases [NiFe] et [NiFeSe]

Elles ne sont présentes que chez les archées et les eubactéries.<sup>12</sup> Les hydrogénases [NiFe] sont les plus nombreuses des hydrogénases. Elles sont présentes chez de nombreux micro-organismes comme les eubactéries méthanogènes, acétogènes, fixatrices d'azote, sulfato-réductrices des cyanobactéries (algues bleues) mais aussi chez des archées.<sup>13</sup> Il existe en revanche peu d'hydrogénases [NiFeSe]. Elles contiennent un atome de sélénium par protéine. On peut classer ces deux types d'hydrogénases en quatre grands groupes d'après leurs fonctions cellulaires. La comparaison des alignements de séquences et plus particulièrement de deux régions conservées (autour des cystéines du site actif et près des zones N- et C-terminales) permet de retrouver ces quatre classes. Le groupe 1 se compose des hydrogénases [NiFe] associées aux membranes et qui se servent de l'hydrogène comme source d'énergie. Le deuxième groupe est composé d'hydrogénases cytoplasmiques hétérodimériques et sont absentes chez les archées. Le troisième groupe est composé d'hydrogénases cytoplasmiques hétéromultimériques pouvant lier un cofacteur ( $F_{420}$ , NAD ou NADP) et fonctionnent de façon réversible. Le quatrième et dernier groupe regroupe les hydrogénases associées aux membranes qui produisent de l'hydrogène. Devant la variété des fonctions de ces enzymes, il est difficile de définir leur activité. Elles sont entre 50 et 100 fois moins actives que les hydrogénases à fer en production et oxydation de l'hydrogène (jusqu'à 1000 cycles catalytiques par seconde). Elles sont plus efficaces en oxydation de l'hydrogène (0,1-1 mmol de  $H_2$  /min /mg d'enzyme). L'échange H/D dépend du pH, de la

concentration en enzymes et est très variable d'une hydrogénase à l'autre.<sup>14</sup> De plus, Les hydrogénases [NiFeSe] sont moins sensibles à l'oxygène que leurs homologues [NiFe].

### 3) Structures des hydrogénases:

Il faudra attendre 1995 et 1998-1999 (respectivement) pour connaître les structures, étonnantes et imprévues des hydrogénases [NiFe]<sup>15</sup> et à fer<sup>16</sup>. En effet la présence de sites organométalliques possédant des ligands cyanures et carbonyles est un fait unique en biologie. Cela est d'autant plus remarquable que ces molécules prosthétiques sont généralement considérées comme toxiques pour les organismes vivants.

#### a) Les hydrogénases à fer

Des structures de ces enzymes ont été résolues presque simultanément chez deux organismes: *D. desulfuricans* et *C. pasteurianum*<sup>16</sup>. Les structures de ces enzymes sont assez différentes mais elles possèdent toutes deux des clusters [Fe-S] capables de drainer des électrons entre la surface et le site actif profondément enfoui dans la protéine. Le site actif appelé cluster-H est composé d'un cluster [4Fe-4S] lié via une cystéine pontante à un cluster dinucléaire à fer (cf Fig. 2). Les atomes de fer de ce cluster dinucléaire possèdent des ligands cyanures et carbonyles et sont reliés par un ligand prosthétique pontant de type 1,3-propanedithiolate. L'analyse des liaisons hydrogènes entre ce ligand et la cavité ainsi que l'intuition du cristallographe peuvent laisser penser que l'atome central serait un atome d'azote. Le ligand pontant pourrait aussi être la dithiométhylamine.<sup>17</sup>

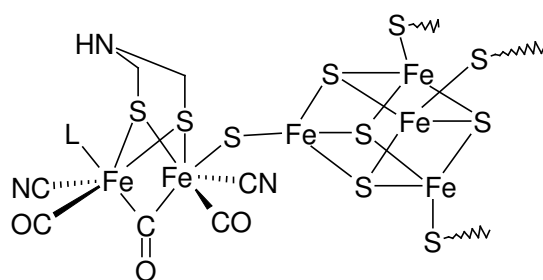


Fig. 2 : Structure supposée du site actif des hydrogénases à fer (cluster H)

#### b) Les hydrogénases sans cluster fer soufre

Longtemps appelées hydrogénases sans métal (metal free hydrogenases), elles furent renommées en 2000 hydrogénases sans cluster [Fe-S] suite à la découverte d'un motif à fer au sein du cofacteur de cette enzyme.<sup>18</sup> Ce fer est non-hémique et posséderait deux ligands carbonyles.<sup>19</sup> Le cofacteur s'inactive à la lumière en perdant le motif fer carbonyle qui lui serait lié. La structure holo de ces hydrogénases est encore inconnue contrairement à la forme apo.<sup>20</sup>



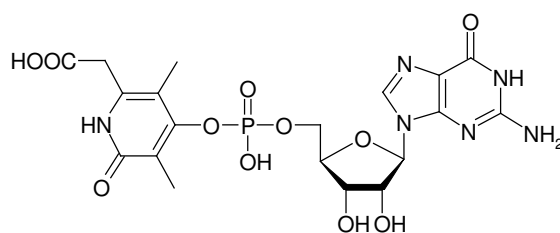


Fig. 3 : Structure du cofacteur inactivé de l'hydrogénase sans cluster [Fe-S]

### c) Les hydrogénases [NiFe] et [NiFeSe].

Elles sont caractérisées par un site actif hétérobimétallique contenant un atome de fer et un atome de nickel. Des structures cristallographiques de ces enzymes sont connues pour cinq organismes et sont de trois types: les hydrogénases [NiFeSe], les hydrogénases [NiFe] à ligands carbonyles et les hydrogénases [NiFe] à ligands sulfoxydes. Les hydrogénases [NiFeSe] sont présentes chez les bactéries sulfato-réductrices et peuvent être péri- ou cyto-plasmique.

#### i. Les hydrogénases [NiFe]

La catégorie des hydrogénases [NiFe] à ligands carbonyles est illustrée par les hydrogénases de *Desulhvibrio (D.) gigas*<sup>15</sup> et *D. Fructosovorans*<sup>21</sup>. Ce sont les premières hydrogénases dont les structures cristallographiques ont été connues. Ce sont aussi les plus étudiées. Lorsque l'on parle des hydrogénases [NiFe], ce sont généralement à elles que l'on se réfère.

L'hydrogénase [NiFe] de *Desulhvibrio (D.) gigas*, est une protéine périplasmique hétérodimère, composée de deux sous-unités de 60 et 28 kDa. Elle possède trois clusters [Fe-S]: un cluster [3Fe-4S]<sup>1+/0</sup> et deux clusters [4Fe-4S]<sup>2+/1+</sup> (cf Fig. 7). Ils sont repartis de façon presque linéaire dans la petite sous- unité sur une longueur de 12 Å. Le cluster le plus proche du site actif se situe à 13 Å du site actif et est appelé cluster proximal ou cluster-p. Le cluster le plus éloigné du site actif (cluster distal ou cluster-d) se situe presque à la surface de la protéine. Ces clusters forment donc un « chemin » pour les électrons, entre un donneur extraprotéique et le site actif. Les hydrogénases [NiFe] posséderaient un atome de magnésium dans le domaine C-terminal. D'autre part, un canal hydrophobe permet la circulation d'hydrogène de l'extérieur jusqu'au site actif et plus précisément près d'un site terminal vacant du nickel.<sup>22</sup>

Le site actif comprend un atome de nickel coordiné par quatre cystéinates formant un tétraèdre fortement distordu (cf Fig. 4 et Fig. 6). Deux de ces cystéinates coordinent aussi un atome de fer. Cet atome de fer possède également deux ligands cyanures et un ligand carbonyle. Les ligands cyanures sont en interaction hydrogène avec les chaînes latérales de la cavité. Un site de coordination sur le fer est donc vacant et pour compléter la sphère de coordination du fer, un

autre ligand peut être présent. De récents résultats cristallographiques<sup>23</sup> suggèrent la présence d'un ligand oxygéné hydroxyde ou hydropéroxyde, pontant entre le nickel et le fer lorsque la protéine est oxydée. D'autres résultats cristallographiques et électrochimiques suggèrent que ce ligand pourrait aussi être un sulfure.<sup>26 et 24</sup>

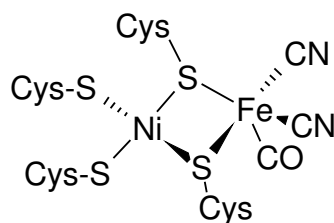


Fig. 4 : Structure du site actif des hydrogénases [NiFe]

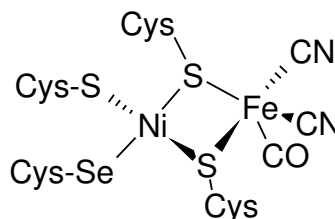


Fig. 5 : Structure du site actif des hydrogénases [NiFeSe]

La seconde catégorie d'hydrogénases [NiFe] est représentée par deux structures obtenus chez *D. vulgaris* Miyasaki F.<sup>25</sup> Il s'agit d'une protéine homologue à celle de *D. gigas*. Néanmoins la structure du site actif diffère sensiblement pour l'environnement du fer. En effet, sur la base de bonnes résolutions cristallographiques<sup>26</sup> (1,4 et 1,8Å) et de données de spectrométrie de masse la présence d'un ligand SO lié au fer a été proposée. Les deux autres ligands du fer peuvent être des cyanures ou des carbonyles. Enfin, le ligand pontant entre le nickel et le fer pourrait être un atome d'oxygène ou de soufre. Cette description du site actif est encore sujette à débat. Ce site actif est comme pour les autres hydrogénases profondément enfoui dans la protéine.

Récemment, des mesures d'EXAFS<sup>27</sup> sur l'hydrogénase réductrice de NAD(P)<sup>+</sup> (ou diaphorase) de *Ralstonia eutropha* suggèrent l'existence d'un nouveau type d'hydrogénase [NiFe] dont les cystéines seraient oxydées. De plus, des ligands cyanures supplémentaires seraient présents sur le fer et le nickel.



Fig. 6 : Structure possible du site actif à l'état oxydé de l'hydrogénase [NiFe] de *Desulfovibrio fructosovorans*<sup>23</sup>

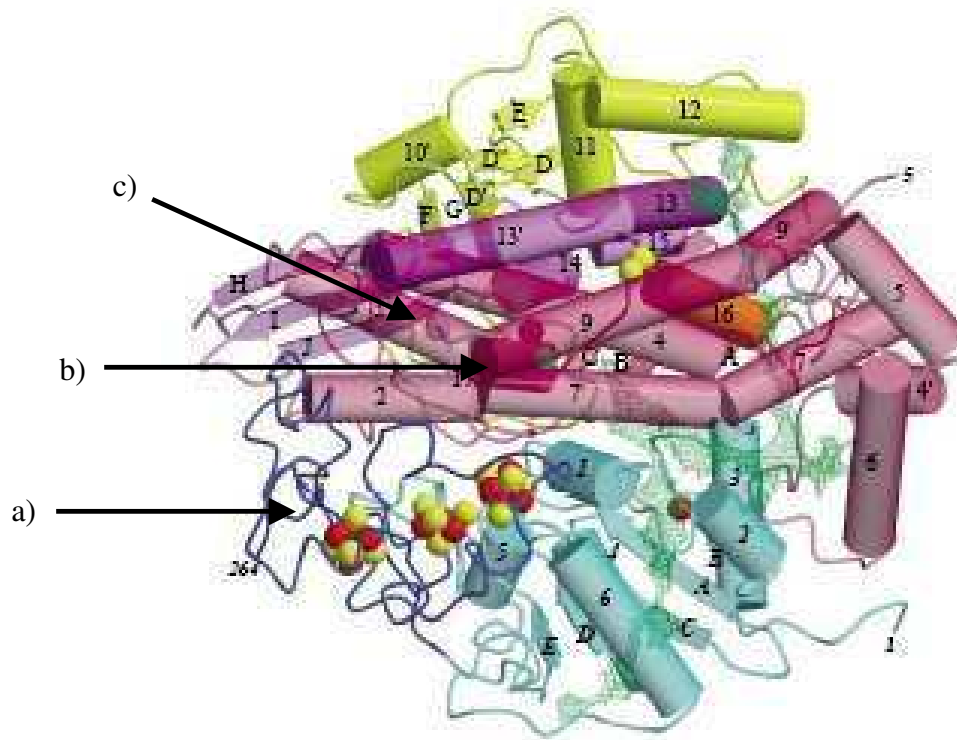


Fig. 7 : Structure de l'hydrogénase [NiFe] de *Desulfovibrio fructosovorans*<sup>23</sup>: a) Alignements de trois clusters [Fe-S], canal à électrons, b) Site actif profondément enfoui au sein de la protéine, c) Atome de magnésium du domaine C-terminal.

Les distances nickel-fer varient entre 2,9 et 2,5 Å selon les hydrogénases et l'état redox du site actif. Les états oxydés posséderaient des distances nickel-fer plus longues que les états réduits. La présence de ligands pontants dans les états oxydés plus gros que les hypothétiques ponts hydrures des états réduits ainsi que les répulsions de charges entre les métaux plus importantes dans les états oxydés peuvent expliquer ces différences.

$d_{\text{Ni-Fe}}$ (en Å)	EXAFS <sup>28</sup> <i>D.Gigas</i>	X-RD <sup>29</sup> <i>D.Gigas</i>	X-RD <sup>25</sup> <i>D.Vulgaris</i>	DFT <sup>30</sup>
« as isolated »	N.D.	2,9	2,55	2,89-2,99
Réduit par H <sub>2</sub>	2,54	2,5	2,59	2,63-2,68

Tableau 2: Distances entre les atomes de nickel et de fer déterminées par différentes méthodes chez différents organismes

## ii. Hydrogénases [NiFeSe]

Les hydrogénases [NiFeSe] forment une sous-classe des hydrogénases [NiFe]. L'hydrogénase périplasmique de *D.baculatum* a été cristallisée<sup>31</sup>. Il s'agit d'un hétérodimère comprenant deux sous unités de 26 et 49 kDa.

Trois clusters [4Fe-4S] sont situés dans la petite sous unité, alors que la grosse sous unité ne contient "que" le site actif (cf Fig.5). Il ressemble beaucoup à celui des hydrogénases [NiFe]. L'originalité principale de cette enzyme est le remplacement d'une cystéine terminale par une sélénocystéine ligand du site actif. Les sélénocystéinates pourraient plus facilement se protoner que les cystéinates. Cela expliquerait les différences de réactivité.

Dans le site actif de l'hydrogénase cristallisée, la distance entre le nickel et le fer est de 2,5 Å. Les hydrogénases [NiFe] posséderaient un atome de magnésium dans le domaine C-terminal. Pour les hydrogénases [NiFeSe], cet atome serait remplacé par un atome de fer.

Ces hydrogénases possèdent des états spectroscopiques très similaires à ceux des hydrogénases [NiFe] (cf partie suivante).

#### **4) Aspects spectroscopiques :**

Les hydrogénases [NiFe] présentent de nombreux états redox (cf Fig. 8). Outre le fait que les clusters [Fe-S] peuvent être présents à différents états de charge, différents états redox du site actif ont pu être caractérisés spectroscopiquement. On distingue trois familles d'états : les quatre états inactifs (Ni-A ; Ni-SU, Ni-B et Ni-SI) qui sont les états les plus oxydés, les trois états actifs (Ni-Sia, Ni-C et Ni-R) et les états dits inhibés (Ni-L et Ni-CO). Des titrages redox ont montré que les états les plus réduits et les plus oxydés des clusters [Fe-S] étaient séparés par 300 mV. Ces différents états sont chacun définis par leurs caractéristiques en spectroscopie infrarouge (bandes de vibration des ligands carbonyles et cyanures) et RPE (états du nickel). Les états actifs sont capables de catalyser des échanges proton-deutérium ou proton-tritium. Ces états peuvent aussi réduire le méthylviologène en l'absence d'hydrogène.

Les hydrogénases [NiFe] de *D.Gigas* sont généralement isolées sous forme d'un mélange des états oxydés Ni-A et Ni-B. Ces deux espèces présentent une signature RPE (cf figure 10). Elles posséderaient un centre Fe(II) bas spin, un centre Ni(III), et une espèce oxygénée pontante.<sup>15 et 32</sup>

Ces deux espèces sont réduites et activées en présence d'hydrogène mais à des vitesses différentes : Ni-A est dit « non prêt » (unready) car son activation est lente. Sa réduction à un électron génère l'état Ni-SU silencieux en RPE. L'état Ni-B est dit « prêt » (ready) car il se réduit (en présence d'hydrogène notamment) rapidement en l'une ou plusieurs des espèces actives. Une réduction partielle à un électron permet la caractérisation des états Ni-SI et Ni-SIa, silencieux en RPE. L'incubation sous oxygène de ces espèces conduit à un mélange de formes oxydées Ni-A et Ni-B. Les réductions directes à deux électrons de Ni-B ou à un électron de Ni-SIa génèrent l'espèce Ni-C active en RPE. L'état Ni-C est stable en l'absence d'hydrogène et de lumière. Cette espèce peut évoluer de deux façons selon les conditions: si la température est inférieure à 77K, et

en présence de lumière, l'espèce inactive Ni-L est détectée en RPE. En présence de monoxyde de carbone cet état évolue à nouveau, l'apparition d'une nouvelle bande carbonyle à  $2060\text{ cm}^{-1}$  permet de caractériser l'espèce Ni-CO dans lequel le carbonyle serait coordonné au nickel. Ces deux états semblent être ceux qui ont le moins de pertinence biologique car les conditions nécessaires à leur isolement ne sont pas naturelles.

D'autre part, la réduction de Ni-C à un électron conduit à l'état Ni-R silencieux en RPE et instable en l'absence d'hydrogène. Cet état est le plus réduit isolé jusqu'à maintenant. Il peut être obtenu directement à partir de Ni-SIa par incubation avec de l'hydrogène.

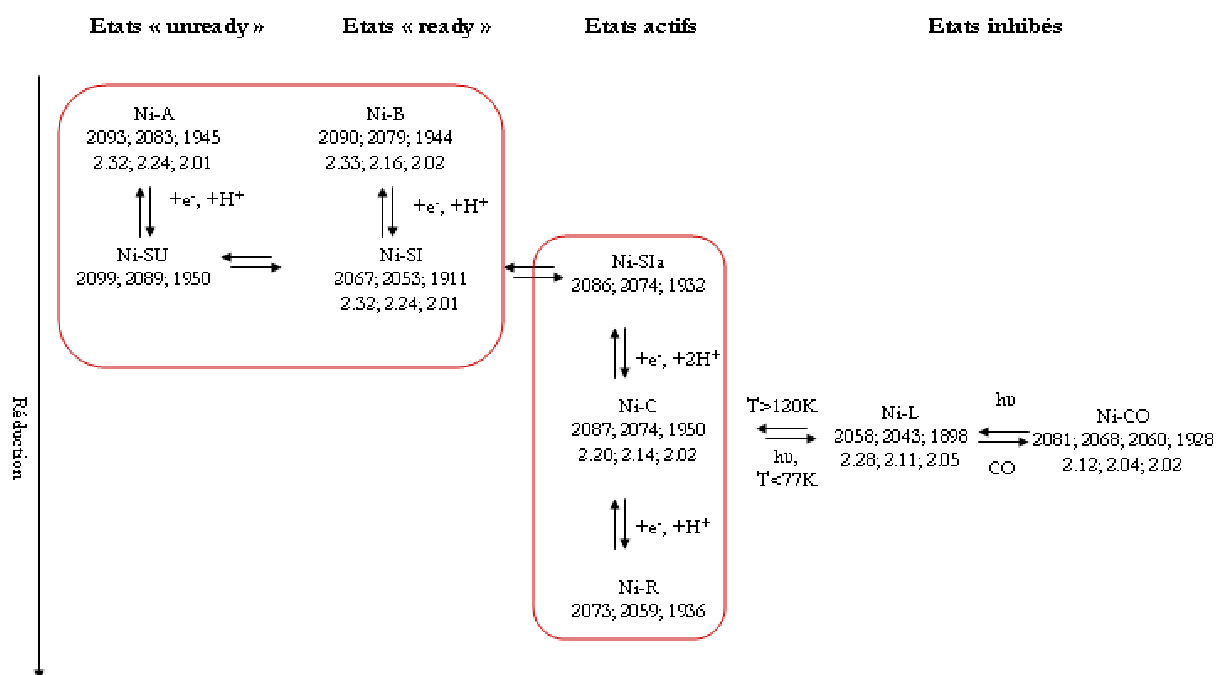


Fig. 8 : Equilibres et paramètres spectroscopiques des différents états redox du site actif: fréquences de vibration des bandes carbonyles et cyanures en spectroscopie infrarouge, valeurs des tenseurs g en RPE pour les états en possédant.

Cependant on ne connaît la structure exacte d'aucun de ces états, même ceux dont la structure par diffraction de rayons X a été résolue. Ces dernières montrent la présence ou non d'une densité électronique entre les deux métaux mais la résolution est trop faible pour pouvoir l'attribuer sans ambiguïté. Il s'agit probablement d'une espèce oxygénée qui est réduite sous incubation d'hydrogène. L'état Ni-B posséderait un ligand hydroxy<sup>23</sup> pontant entre le nickel et le fer. L'état Ni-A posséderait lui un ligand hydroperoxy<sup>33</sup> pontant entre le nickel et le fer. Enfin, des expériences de RPE<sup>34</sup> sur monocristal, ENDOR<sup>35</sup> et HYSCORE, semblent attester la présence d'un hydru pontant entre le fer et le nickel pour l'état Ni-C. Les autres états redox possèdent des structures différentes puisque la nature des ligands change ainsi que le degré

d'oxydation du nickel. Des données très différentes concernant notamment les distances nickel-fer sont obtenues selon l'état redox de l'enzyme, l'une hydrogénase étudiée et la technique utilisée...

Les structures par diffraction de rayons X, des expériences de XANES et d'absorption des rayons X (bande K du nickel)<sup>36</sup> permettent de connaître certaines caractéristiques : pour les états Ni-A, Ni-B, et Ni-Su le nickel serait penta-coordiné, tetracoordiné dans les états Ni-SI et Ni-R et hexacoordiné dans l'état Ni-C. En ce qui concerne les états d'oxydation, le fer semble rester à l'état d'oxydation +II. Les états Ni-A, Ni-B contiendraient un Ni (III), l'état Ni-C du Ni(I) ou du Ni(III) et les états silencieux en RPE du Ni(II).<sup>37</sup>

### 5) Mécanisme :

Il n'existe donc pas une mais plusieurs structures du site actif. De nombreux modèles théoriques ont été construits afin d'identifier ces espèces. Ces modèles essayent de comprendre le mécanisme catalytique des hydrogénases. En l'absence de données précises sur la nature des espèces catalytiques, les spéculations restent nombreuses et le mécanisme reste assez flou. L'oxydation de l'hydrogène en protons est un mécanisme à deux électrons avec rupture hétérolytique de la liaison H-H. Cela a été démontré par des expériences d'échanges<sup>38</sup> H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O et d'échanges hydrogène para- et ortho-. Cela plaide fortement pour l'existence de l'intermédiaire de type hydrure métallique.

Plusieurs mécanismes sont envisagés. Les principaux intermédiaires sont un hydrure métallique et l'espèce coordinant le dihydrogène (cf Fig. 9). Le nickel et le fer possèdent tous deux des sites de coordination vacants ou un ligand pontant et labile mal défini.

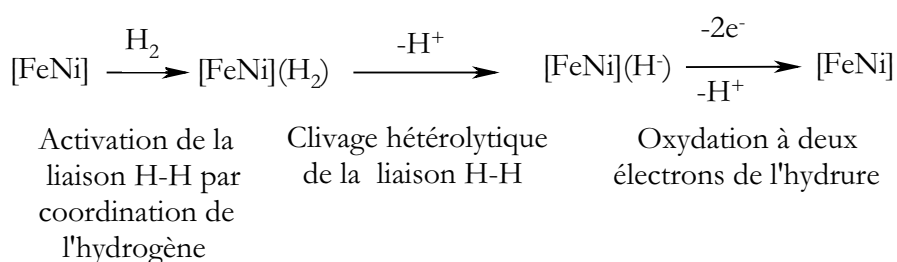


Fig. 9 : Mécanisme schématique de l'oxydation du dihydrogène en protons, les structures des intermédiaires n'étant pas connues.

De nombreux éléments laissent penser que le nickel joue le rôle principal dans le mécanisme catalytique :

D'après les résultats spectroscopiques, le fer ne changerait pas d'état d'oxydation (mais la présence de clusters [Fe-S] rend son étude difficile) alors que le nickel est vraisemblablement présent aux degrés d'oxydation +I, +II et +III. Le canal hydrophobe permettant la circulation de

l'hydrogène aboutit près du nickel. Les cystéines du site actif les plus basiques sont celles qui sont terminales et donc plus près du nickel que du fer. La présence d'un site basique contribue à diminuer l'énergie d'activation de réaction de clivage du dihydrogène. On peut faire un parallèle avec le site actif des hydrogénases à fer qui possède un site basique grâce au pont dithiométhylamine.

Le nickel possède moins de ligands que le fer donc les contraintes stériques dues à la présence d'un ligand supplémentaire sont plus faibles ce qui peut favoriser la coordination d'un ligand (l'hydrogène par exemple...).

Un autre élément clef est l'existence de complexes de nickel capables d'activer l'hydrogène<sup>39</sup> et plus fréquemment de former de l'hydrogène à partir de protons<sup>40</sup>. En poussant ce raisonnement à l'extrême, le fer ne jouerait qu'un rôle de modulation électronique du nickel via le double pont cystéinate.

Néanmoins d'autres éléments laissent penser que le fer joue aussi un rôle important : pour satisfaire à la règle des 18 électrons le fer dans le motif  $\{(Cys)_2Fe(CO)(CN)_2\}$  devrait posséder un ligand à deux électrons. Toutefois cette règle n'est pas incontournable. L'existence d'un sixième ligand pour le fer a été mise en évidence pour certains états redox du site actif sans que sa nature exacte ait pu être déterminée sans ambiguïté. De plus le motif  $\{(Cys)_2Fe(CO)(CN)_2\}$  est assez proche de celui des hydrogénases à fer, ces dernières étant parfaitement capables d'activer et produire de l'hydrogène via un hydrure. Il est aussi remarquable de constater la proximité pour ces deux enzymes de deux atomes métalliques qui n'est certainement pas anodine. On peut penser à la formation d'hydrures pontants, l'activation concertée de l'hydrogène, l'apport/l'utilisation simultanée de deux électrons...

### **6) Les approches théoriques :**

Pour tenter d'éclaircir le mécanisme fonctionnel des hydrogénases [NiFe], de nombreuses études théoriques ont été menées. Ces modèles utilisent tous la DFT (« density functional theory ») et restreignent le nombre d'atomes pris en compte aux seuls éléments du site actif voire de quelques acides aminés autour de la cavité. Deux approches ont été utilisées pour identifier les intermédiaires : le calcul de minimum d'énergie de certaines configurations par des méthodes ab-initio ou l'introduction de contraintes permettant de reproduire des paramètres physiques du site actif. Ces paramètres peuvent être les distances déterminées par diffraction des rayons X, les fréquences de vibrations des bandes cyanures et carbonyles, les valeurs des tenseurs g, la densité de spin... Quelques grands points communs se dégagent cependant: la présence d'un ligand pontant oxygéné ou sulfuré entre le nickel et le fer pour les états oxydés, celle d'un hydrure

pontant entre le nickel et le fer pour l'état Ni-C, l'activation de la liaison H-H ( $pK_a = 35$ ) par un des deux métaux (la coordination pouvant diminuer son  $pK_a$  de l'ordre de 20 à 30 unités)<sup>41</sup> et le rôle non innocent des cystéines qui sont potentiellement des sites basiques (cf Fig. 10). La plupart des simulations considèrent les cystéines comme des cystéinates pouvant être protonées et plus particulièrement celle se situant à l'entrée du canal hydrophobe. Pour l'hydrogénase de *D. gigas*, il s'agit de la cystéine 530 (Cys543 dans *D. fructosovorans*, Cys536 dans *D. desulfuricans*, Cys 476 dans *T. roseopersicina* et SeCys in *Dm. norvegicum*). Certains auteurs proposent même des cystéines protonées  $SH_2^+$ .<sup>42</sup>

Le second rôle des cystéines réside dans leur capacité à délocaliser les électrons d des métaux<sup>43</sup>. Une coordination "side-on" ( $\eta^2-H_2$ ) de l'hydrogène pourrait s'effectuer sur le fer ou sur le nickel. Une activation de type  $M-H \cdots H-S_{Cys}$  est aussi possible, le métal pouvant être le fer ou le nickel, les cystéines impliquées étant pontantes ou terminales.<sup>42 et 44</sup> Les calculs prévoient aussi l'existence possible d'hydrures terminaux sur le nickel et le fer.

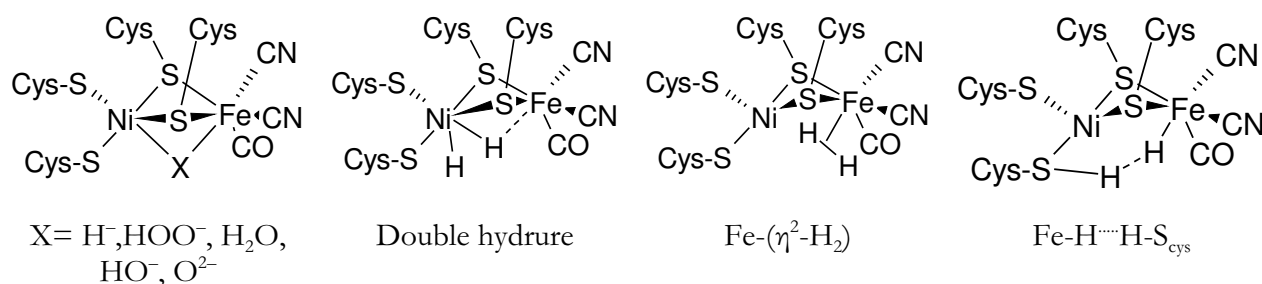


Fig. 10 : Intermediaires proposés du site actif des hydrogénases [NiFe](les cystéines pouvant aussi être protonées)

Le mécanisme catalytique des hydrogénases [NiFe] reste donc mal connu malgré les nombreuses études qui leurs ont été consacrées. Ces études théoriques valident en effet tous les mécanismes proposés et ne permettent pas de trancher.

## B) Les modèles

### 1) Les modèles structuraux

Avant même que la structure obtenue par diffraction des rayons X ne soit connue, des modèles du site actif ont été proposés.<sup>45</sup> Ils ne contenaient que du nickel, la présence de fer dans le site actif étant insoupçonnée. Ces premiers modèles ont permis de mieux connaître la chimie des complexes de nickel en environnement soufré.<sup>46</sup> Ce point sera développé dans le chapitre suivant. Ils ont ensuite été utilisés pour concevoir des complexes hétérobimétalliques, suite à la publication de la structure obtenue par diffraction des rayons X. Du point de vue rétrosynthétique, le site actif peut être décomposé en deux parties : un complexe inorganique de



nickel coordonné par quatre cystéines et un complexe organométallique de fer possédant des ligands cyanures, carbonyles et soufrés.

La chimie des complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_x(\text{CN})_{(6-x)}]^{(x-4)}$  était peu développée avant de connaître la structure des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$ , seuls les complexes  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  et  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5^{3-}$  étaient connus (cf Fig. 11). De nombreux complexes mononucléaires de complexes fer(II) cyano-carbonyles ont depuis été synthétisés : les *cis*<sup>47</sup> - et *trans*<sup>48</sup> -  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ , *fac* -  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^-$  et  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ <sup>49</sup>:

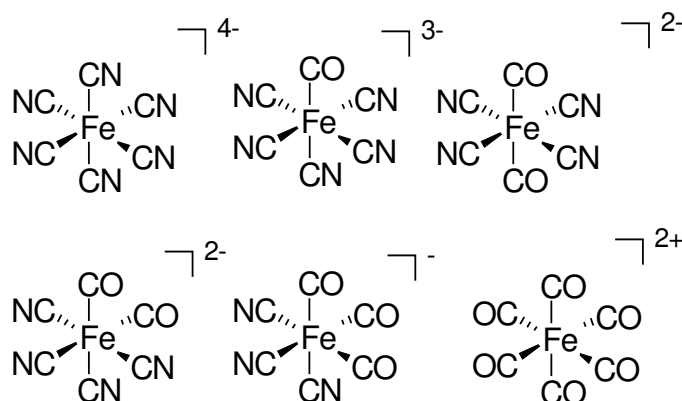


Fig. 11 : Complexes de type  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_x(\text{CN})_{(6-x)}]^{(x-4)}$  connus

D'autres composés cyanoferrates sont connus. Par exemple, le nitroprusside  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  qui est utilisé comme médicament vasodilatateur car il peut libérer le ligand monoxyde d'azote qui est un neurotransmetteur. On peut aussi citer les complexes  $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})]$ ,  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})]$ ,<sup>50</sup> ou plus récemment les complexes  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{dmsO})_2]^{2-}$ , *cis* -  $[[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{py})_2]^{2-}$  et *trans* -  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{py})(\text{CO})]$ .<sup>51</sup> La présence de ligands labiles monodentates dans ces composés pourra peut-être permettre leur réaction avec un complexe de nickel afin de former des complexes nickel-fer. Le complexe *trans* -  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_2]^{2-}$  a une réactivité intéressante car il se protone en  $[\text{HFe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3]^-$  avec un équivalent de *p*-TsOH.<sup>52</sup> Le complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{Br}]^-$  est intéressant car le brome et au moins un des carbonyles sont des positions labiles. Ce complexe peut donc avoir une réactivité avec des ligands soufrés.<sup>53</sup>

#### a) Modèles de l'environnement du fer: les modèles



Des modèles plus précis renfermant à la fois les ligands carbonyles, cyanures et soufrés ont ensuite été décrits.

Le premier modèle<sup>54</sup> de ce type  $[(\text{'PS}_3')\text{Fe}(\text{CN})\text{CO}]^{2-}$  est composé du ligand tétradentate  $\text{PS}_3\text{H}_2 = \text{tris}(2\text{-phénylthiol})\text{phosphine}$  comportant trois fonctions thiolates et une fonction phosphine (cf Fig. 12). Il possède un ligand carbonyle et un seul cyanure. Le complexe<sup>55</sup>  $[(\text{'S}_3')\text{Fe}(\text{CN})_2\text{CO}]^{2-}$  possède quant à lui un tridentate  $\text{S}_3\text{H}_2 = \text{bis}(2\text{-phénylthiol})\text{sulfure}$ , un ligand carbonyle et deux cyanures (cf Fig. 13). Cela est rendu possible par la nature tridentate du ligand soufré (deux fonctions thiolates et une fonction thioéther) qui laisse donc une position de coordination supplémentaire par rapport au ligand 'PS<sub>3</sub>'.

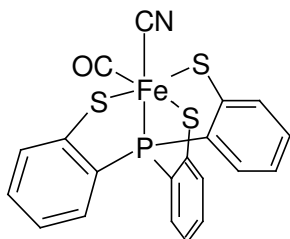


Fig. 12 : Complexe<sup>54</sup>  $[(\text{'PS}_3')\text{Fe}(\text{CN})\text{CO}]^{2-}$

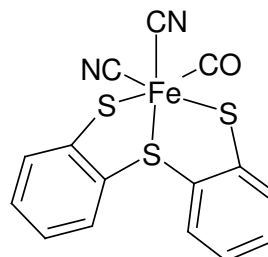


Fig. 13 : Complexe<sup>55</sup>  $[(\text{'S}_3')\text{Fe}(\text{CN})_2\text{CO}]^{2-}$

Rauchfuss et al.<sup>56</sup> ont exploré cette chimie à travers une synthèse très élégante par autoassemblage : un équivalent de benzènedithiolate ( $\text{bdt}^{2-}$ ) de sodium est ajouté goutte à goutte à une solution de chlorure de fer(II) dans l'acétonitrile sous atmosphère de monoxyde de carbone. Puis deux équivalents de cyanures sont ajoutés pour former le complexe  $[\text{Fe}(\text{bdt})(\text{CO})_2(\text{CN})_2]^{2-}$ . Ce complexe peut perdre un ligand carbonyle par barbotage d'azote pour former  $[\text{Fe}(\text{bdt})(\text{CO})(\text{CN})_2]^{2-}$ . Malheureusement, cette élégante voie de synthèse ne semble pas transposable à d'autres thiols.

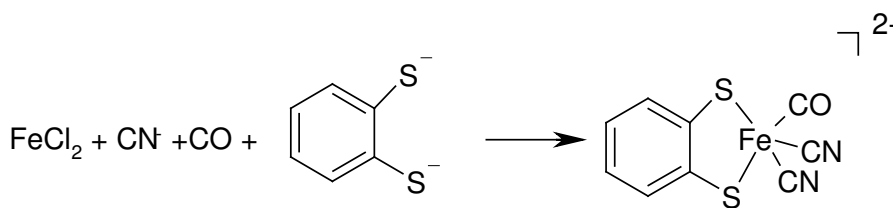


Fig. 14 : Synthèse de  $[\text{Fe}(\text{bdt})(\text{CO})_2(\text{CN})_2]^{2-}$  par autoassemblage

Enfin, le complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{Br}]^-$  peut ensuite réagir avec des dithiocarbamates  $\text{S}_2\text{CR}^-$  ( $\text{R} = \text{OEt}, \text{NEt}_2$ ) pour former le complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{CR-}S,S)]^-$  (cf Chapitre 2).<sup>57</sup>

### b) Modèles bimétalliques nickel-fer

Parallèlement, de nombreux modèles reproduisant le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}\}$  ont été décrits. Cinq stratégies très différentes sont possibles. Elles ne conduisent pas aux mêmes types de composés :

### i. Réaction entre un complexe de fer saturé et un complexe de nickel avec des ligands labiles

Wieghardt et al.<sup>58</sup> ont fait réagir deux équivalents d'un complexe de fer avec  $\text{NiCl}_2$  pour former le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}\}$  (cf Fig. 15). La distance nickel-fer de 3,054 Å est légèrement supérieure aux distances maximales des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$  ( $\sim 2,9$  Å). Ce complexe possède trois processus redox réversibles ( $E_{1/2} = 0,69$  ;  $-0,02$  et  $-0,90\text{V}$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), qui correspondent à des oxydations ou des réductions des trois centres à la fois : il s'agit d'un complexe à valence mixte.

### ii. Ligands à deux centres métalliques

Steinfeld et al.<sup>59</sup> ont conçu un ligand possédant deux sites différents pouvant coordonner un métal. Le nickel puis le fer ont pu être introduits successivement pour former un complexe contenant le motif  $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}$  (cf Fig. 15). Les atomes de nickel et de fer sont reliés par trois ponts thiophénolates. La distance Ni-Fe est de 3,030 Å.

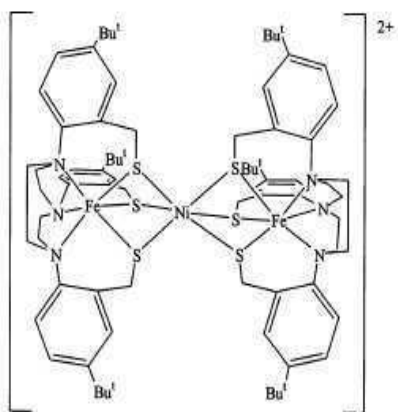


Fig. 15 : Complexe<sup>58</sup> de Wieghardt

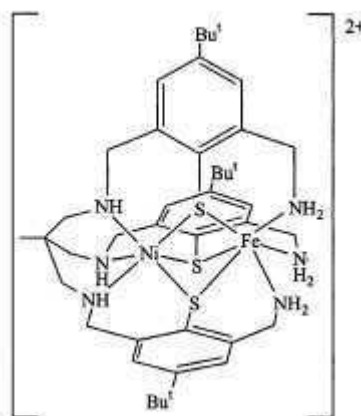


Fig. 16 : Complexe<sup>59</sup> de Steinfeld

Ces deux approches permettent de former des complexes bien définis car les sphères de coordination des deux métaux sont saturées. L'introduction de ligands monodentates (cyanures, carbonyles...) est donc impossible et la réactivité de ces composés est probablement faible.

### iii. Réaction d'un complexe de nickel à ligands labiles avec un complexe de fer et des ligands externes :

Cette stratégie utilise des complexes de départ simples à synthétiser et facilite l'utilisation de complexes différents. L'ajout de ligands externes peut permettre de moduler à l'envie les sphères de coordination des métaux et ainsi de pouvoir étudier et comparer un grand nombre de composés similaires.

Cette approche a été illustrée par l'équipe de Sellmann<sup>60</sup>. Un complexe binucléaire  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_3')]$  (où  $\text{'S}_3'\text{'}$  = bis(2-mercaptophényl)sulfide) peut réagir avec un complexe de nickel possédant des ligands labiles:  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{'bdt'})]$  (cf Fig. 17). Plusieurs composés sont formés et ont pu être

isolés au cours de cette synthèse: les complexes  $[(\text{bdt}')\text{Ni}-(\mu\text{-S}_3')\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ ,  $[(\text{bdt}')\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\}_2\text{-Fe}(\text{CO})(\text{bdt})_2]$  ainsi que l'espèce oxydée à un électron  $[(\text{bdt}')\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\}_2\text{-Fe}(\text{CO})(\text{S}_2)_2]^+$ . Les distances nickel-fer sont relativement courtes: 2,596 et 2,582 Å pour ces deux dernières espèces.

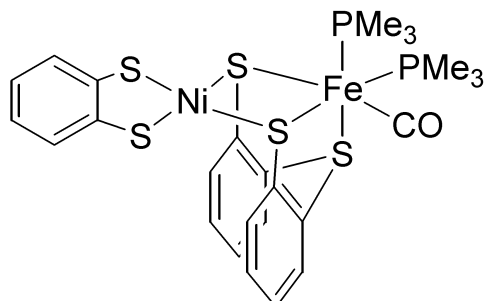


Fig. 17 : Complexe<sup>86</sup>  $[(\text{bdt}')\text{Ni}(\mu\text{-S}_2')_2\text{SFe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$

La réaction<sup>61</sup> de  $[\text{Fe}(\text{PhSe})_2(\text{NO})_2]^-$  avec  $[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$  en présence de nitrate de sodium conduit au complexe  $[(\text{NO})\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Fe}(\text{NO})_2]$ , le nickel étant à l'état d'oxydation 0 dans un environnement tétraédrique distordu (cf Fig. 18). La distance nickel-fer est remarquablement courte : 2,800 Å. L'intérêt des groupements  $\text{NO}^+$  est qu'ils sont isoélectroniques des carbonyles.

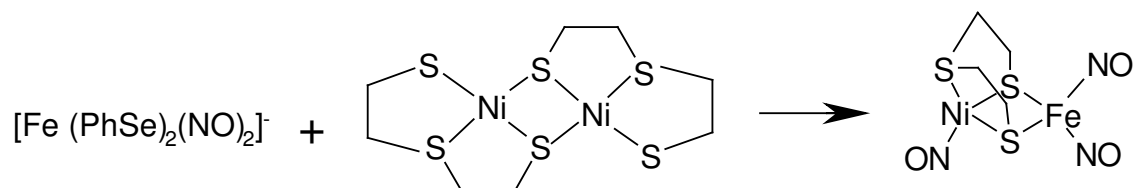


Fig. 18 : Synthèse<sup>61</sup> de  $[(\text{NO})\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Fe}(\text{NO})_2]$

Cette approche souffre d'un défaut majeur : la réactivité n'est pas bien contrôlée, plusieurs espèces secondaires peuvent se former, le composé majoritaire pouvant être inattendu. Des conditions opératoires précises doivent être déterminées. La formation et l'isolation d'un composé bien défini peuvent donc être aléatoires et fastidieuses.

#### iv. Autoassemblage

Une approche alternative s'inspire de travaux menés par Rauchfuss<sup>56</sup>, avec la synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{bdt})(\text{CO})_2(\text{CN})_2]^{2-}$  (cf Fig. 14) par autoassemblage d'un ligand soufré, de fer (+II), de cyanures et de carbonyles. Il est tout à fait envisageable de substituer le ligand soufré par un complexe de nickel ce qui n'a jamais été reporté dans la littérature.

### v. Réaction d'un complexe de nickel avec un complexe de fer à ligands labiles

Il s'agit de la méthode la plus utilisée. La synthèse de complexes de nickel possédant des ligands thiolates est assez bien connue, ces fonctions étant suffisamment réactives pour coordiner un second métal (cf Fig. 19). Les soufres des fonctions métal-thiolates possèdent un doublet d'électrons non-appariés qui peuvent former une liaison de coordination avec un second métal. La quasi-totalité des complexes de nickel utilisés dans cette approche possèdent un ligand tétradentate et deux fonctions métal-thiolates réactives. Ce sont les deux positions les plus réactives de ces complexes. D'autre part de nombreux complexes de fer à ligand labiles sont décrits dans la littérature. La plupart de ceux contenant des ligands carbonyles avec d'autres ligands labiles ont été utilisés. Les complexes de fer ont des réactivités très différentes car ils possèdent entre un et six sites labiles, des degrés d'oxydations variables, ce qui conduit à des modèles nickel-fer bien différents. La réaction entre ces deux complexes permet la formation contrôlée de complexe possédant le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}\}$ .

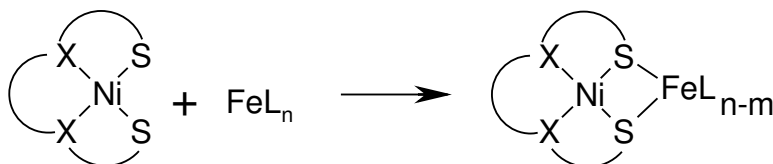


Fig. 19 : Réaction entre un nickel-dithiolate et un complexe de fer à ligands labiles

- Les complexes de fer zéro satisfont généralement à la règle des 18 électrons et sont donc coordonnés par cinq ligands apportant deux électrons. Les ligands forment généralement une structure bipyramide trigonale. Ces complexes sont stabilisés par des ligands  $\pi$ -accepteurs comme les carbonyles. Dans la plupart des complexes de fer-carbonyles, le fer est justement au degré d'oxydation zéro. Les complexes de fer +II suivent fréquemment la règle des 18 électrons et possèdent donc six ligands à deux électrons dans un environnement octaédrique.

Le fer nonacarbonyle  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  est un composé symétrique, les deux atomes de fer étant liés par une liaison métal-métal et trois carbonyles pontants. D'un point de vue réactif, il peut être considéré comme un précurseur de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$  ce dernier étant réactif car il ne possède que 16 électrons et un site vacant. La réaction du fer nonacarbonyle avec un complexe  $[\text{Ni}(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{N,N}'\text{-bis(2-mercaptoéthyl)-1,5-diazacyclooctane (L1)}^{62}$  ou  $1,2\text{-bis(4-mercapto-3,3'-diméthyl-2-thiabutyl)-benzène (H}_2\text{xbsms)}^{63}$ ) conduit au complexe  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ . Le fragment  $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$  n'est lié au complexe de nickel que par un seul pont thiolate. Le fer est à l'état d'oxydation 0 et le nickel à l'état d'oxydation (+II) (cf Fig. 20, Fig. 21 et Fig. 22).

La substitution d'un carbonyle supplémentaire par la seconde fonction métal-thiolate n'est pas observée comme espéré. Dans le complexe décrit par Darensbourg<sup>62</sup>, la distance nickel-fer est de 3,76 (1) Å ce qui est trop long pour qu'il y ait des interactions entre les deux métaux. L'oxydation de ce complexe conduit au composé trimétallique  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{L1})\text{Ni}](\text{BF}_4)_2$  où le fer est à l'état d'oxydation (+II). Le fer est lié à chaque complexe de nickel par deux ponts dithiolates et est éloigné du nickel de 3,088 Å.

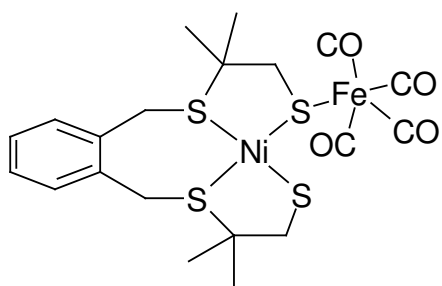


Fig. 20 :  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{CO})_4]$

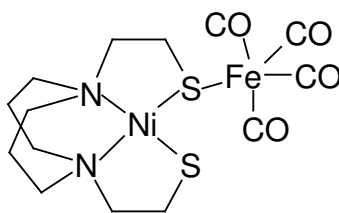


Fig. 21 :  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Fe}(\text{CO})_4]$

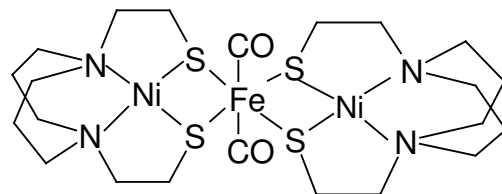


Fig. 22 :  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{L1})\text{Ni}](\text{BF}_4)_2$

Avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{dsdm})]$  ( $\text{H}_2\text{dsdm}$  = *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-bis(2-sulfanyl-éthyl)-éthylénediamine)<sup>64</sup>, le produit de la réaction est assez différent puisque le complexe formé est  $[\text{Ni}(\text{dsdm})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  dans lequel le nickel forme une liaison avec les deux atomes de fer : les distances entre le nickel et le fer sont de 2,506 et 2,513 Å. Chaque atome de fer est en outre coordonné par un soufre (pontant avec le nickel) et trois ligands carbonyles.

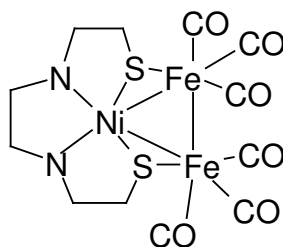


Fig. 23 :  $[\text{Ni}(\text{dsdm})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$

La structure du fer dodécacarbonyle  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  s'articule autour d'un cycle à trois formé par les atomes de fer. Ce réactif peut être vu comme une source de  $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$  puis  $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$  et enfin  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ . Le complexe  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHPh})(\text{CO})_3]$  peut aussi être vu comme un précurseur de  $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$  car le ligand organique est labile.

La réaction avec le fer dodécacarbonyle est décrite avec un complexe de nickel  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{L}')]^+$  (avec  $\text{L}$ =éthane-1,2-diphénylphosphine (dppe) et  $\text{L}'$ = 1,3-propanedithiolate (pdt<sup>2-</sup>)). Le produit est un complexe de formule  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{pdt})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (cf Fig. 24). Il peut aussi être synthétisé à partir des complexes  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{pdt})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHPh})(\text{CO})_3]$ .

Pour le complexe<sup>65</sup>  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{pdt})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , la distance nickel-fer est très faible (2,466 Å) comme dans les états réduits des hydrogénases. De plus le nickel n'est pas dans un environnement plan carré mais dans un arrangement tétraédrique distordu. L'angle entre les plans S-S'-Ni et P-P'-Ni est de 89°, distorsion semblable au site actif réduit des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$ . Le fer est lui dans un environnement pyramidal à base carré, un ligand CO étant en position apicale.

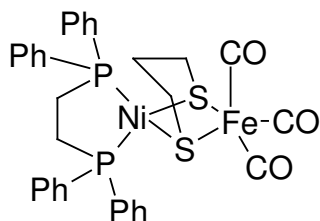


Fig. 24 : Complexe<sup>65</sup>  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{pdt})\text{Fe}(\text{CO})_3]$

La réaction de  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHPh})(\text{CO})_3]$  avec  $\text{Ni}(\text{L}2)^{66}$  ( $\text{L}2 = S,S'$ -bis-(2-mercaptophényl)-1,4-dithiabutane) conduit à la formation d'un composé trinucéaire similaire au complexe  $[\text{Ni}(\text{dsdm})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ . La distance nickel-fer est de 2,486 Å.

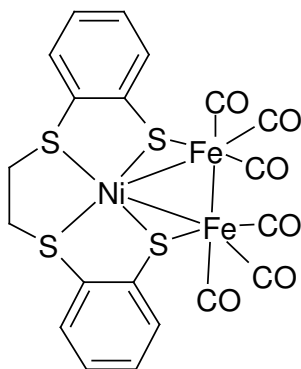


Fig. 25 : Complexe<sup>66</sup>  $[\text{Ni}(\text{L}2)\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$

Deux entités  $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$  ont donc réagi avec un équivalent du complexe de nickel. Cela illustre la difficulté de cette chimie car de nombreux réarrangements sont possibles.

Un ou deux ligands carbonyles du complexe  $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$  peuvent être substitués par une ou deux phosphines, phosphites ou phosphinites.<sup>67</sup> La réaction<sup>68</sup> entre  $[\text{Ni}(\text{dsdm})]$  et  $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$  conduit cependant à un réarrangement total des ligands et échange des degrés d'oxydation des métaux puisque le produit formé est le complexe  $[\text{Fe}(\text{dsdm})\text{Ni}(\text{CO})_3]_2$  (cf Fig. 26). Le fer(+II) et le nickel (0) sont respectivement dans des environnements bipyramidale trigonale et tétraédrique. La distance nickel-fer est assez longue : 3,899 Å.

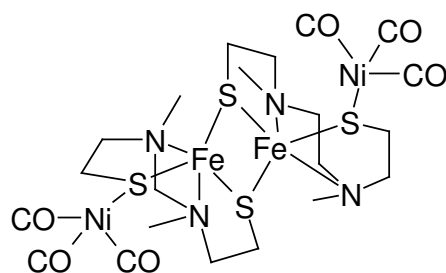


Fig. 26 : Complexe<sup>68</sup>  $[\text{Fe}(\text{dsdm})\text{Ni}(\text{CO})_3]_2$

Comme l'exemple précédent le montrait aussi, les produits de réaction peuvent être inattendus, la nature tétradente du ligand  $\text{dsdm}^{2-}$  ne suffit pas à empêcher sa décoordination et son transfert autour de l'atome de fer. La réduction du nickel peut être expliquée par le fort pouvoir réducteur de  $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ .

Il existe très peu de complexes fer (+II) carbonyles avec des positions labiles. L'utilisation de complexes précurseurs de fer (+II) se rapproche plus du site actif des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$  dans lesquels le fer semble privilégier cet état d'oxydation.<sup>69</sup> L'oxydation de complexe nickel-fer(0) en nickel-fer (+II) peut induire des réarrangements comme nous l'avons décrit précédemment avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Fe}(\text{CO})_4]$  et  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{L1})\text{Ni}](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{L} = \text{N}, \text{N}'$ -bis(2-mercaptoéthyl)-1,5-diazacyclooctane).

En présence du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$  perd deux ligands carbonyles pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  (cf Fig. 27). Ce complexe<sup>63</sup> s'est révélé instable à la lumière et n'a pas été caractérisé par diffraction des rayons X. De plus la présence de ligands iodure complique considérablement l'étude électrochimique de ce complexe.

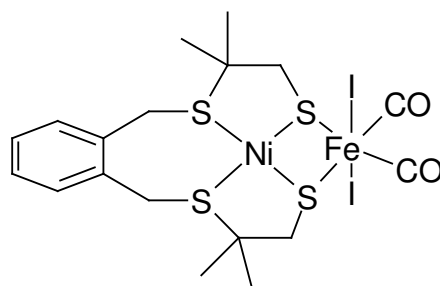


Fig. 27 : Structure proposée pour le complexe<sup>63</sup>  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2]$

Le chlorure de fer (II) possède six positions labiles. Il peut former des complexes dimériques avec des complexes de nickel  $[\text{Ni}(\text{L})]$  avec  $\text{L} = \text{N}, \text{N}'$ -bis(2-mercaptoéthyl)-1,5-diazacyclooctane<sup>70</sup> et  $\text{xbsms}^{2-}$ ,<sup>63</sup> du type  $[\text{Ni}(\text{L})\text{FeCl}(\mu\text{-Cl}_2)\text{ClFeNi}(\text{L})]$  (cf Fig. 28 et Fig. 29). Le fer est coordonné par deux ponts thiolates, deux chlorures pontants et un chlorure terminal. Le



nickel et le fer sont respectivement dans un environnement plan-carré et pyramidal à base carrée. La distance nickel-fer est de 3,100 Å pour le complexe A (avec L= L1) et 3,0403 Å quand L=xbsms<sup>2-</sup>.

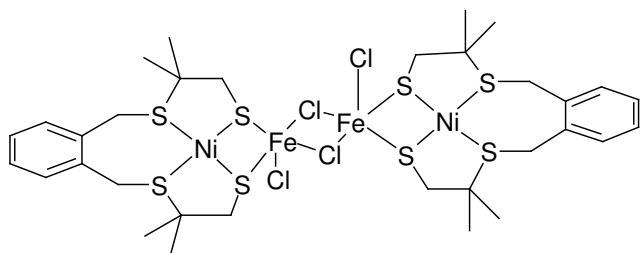


Fig. 28 :  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCl}(\mu\text{-Cl}_2)\text{ClFeNi}(\text{xbsms})]^{63}$

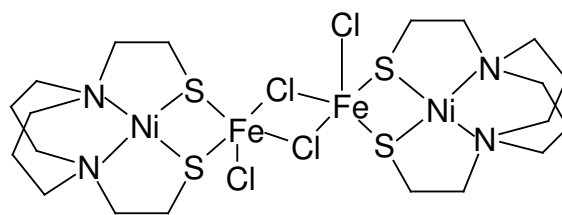


Fig. 29 : Complexe A<sup>70</sup>

L'inconvénient d'avoir un trop grand nombre de sites labiles est la formation d'espèces polymétalliques. Il est possible que d'autres espèces polymériques se forment comme c'est le cas avec le complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  qui possèdent lui aussi six positions labiles:

L'équipe de Maroney<sup>71</sup> a reporté la réaction d'un complexe Ni(L3) [avec L3= N,N'-bis(2-mercaptoéthyl)-1,3-propanediamine] avec le perchlorate hexaaquoferate (cf Fig. 30). Le produit a été isolé et caractérisé par diffraction des rayons X. Il s'agit de l'espèce  $[\{\text{Ni}(\text{L3})\}_3\text{Fe}]^{2+}$ , cluster contenant deux motifs  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}\}$  et un motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})\text{Fe}\}$ . Les distances nickel-fer sont de 2,976, 3,123 et 3,269 Å. Le fer (II) pentacoordiné est dans la configuration électronique haut spin.

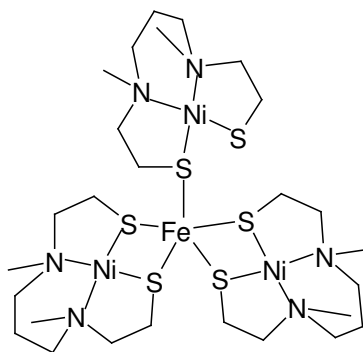


Fig. 30 : Complexe<sup>71</sup>  $[\{\text{Ni}(\text{L3})\}_3\text{Fe}]^{2+}$

Pohl<sup>72</sup> a décrit la réaction entre le complexe Ni(L4) [avec L4= N,N'-diéthyl-bis(2-mercaptoéthyl)-1,3-propanediamine] avec le cluster fer-soufre  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]$  pour former les complexes  $[\text{Ni}(\text{L4})(\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_2)(\text{L4})\text{Ni}]$  et  $[\text{Ni}(\text{L4})(\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_3)]^-$  (cf Fig. 31). Le premier complexe a été caractérisé par diffraction des rayons X. Il possède lui aussi une distance nickel-fer assez courte : 2,827 Å.

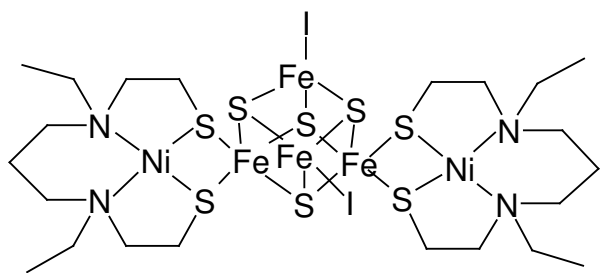


Fig. 31 : Complexe<sup>72</sup>  $[\text{Ni}(\text{L4})(\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_2)(\text{L4})\text{Ni}]$

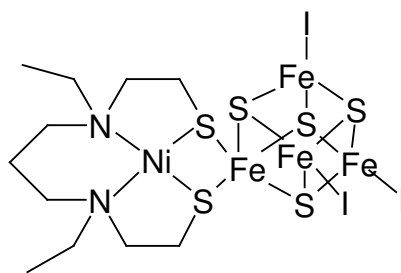


Fig. 32 : Complexe<sup>72</sup>  $[\text{Ni}(\text{L4})(\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_3)]^-$

L'utilisation de complexe fer nitrosyle est intéressante car le ligand  $\text{NO}^+$  est isoélectronique du monoxyde de carbone. Dans cette configuration, on considère que le nitrosyle apporte un électron en modèle covalent. Le motif  $\{\text{Fe-N-O}\}$  est alors coudé.

La réaction de  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$  a été étudiée avec deux complexes de nickel  $[\text{Ni}(\text{L5})]$  avec  $\text{L5} = N,N'$ -diméthyl- $N,N'$ bis(2-sulfanyl-éthyl)-1,3-propanediamine<sup>73</sup> et  $\text{xbsms}^{2-}$ .<sup>63</sup> Les produits sont similaires:  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Fe}(\text{NO})_2]$ . Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{NO})_2]$  (cf Fig. 33) n'a pas été caractérisé par spectroscopie de diffraction des rayons X. En revanche celui synthétisé par Pohl et al. montre que le fer est lié par un double pont thiolate avec le complexe de nickel (cf Fig. 34). Le nickel est dans un environnement plan carré, le fer dans un arrangement tétraédrique distordu. La distance nickel-fer est relativement courte : 2,797 Å.

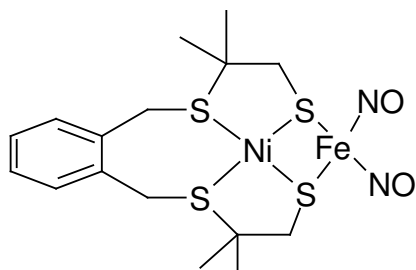


Fig. 33 : Complexe<sup>63</sup>  $\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{NO})_2]$

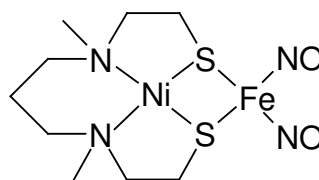


Fig. 34 : Complexe<sup>73</sup>  $[\text{Ni}(\text{L5})\text{Fe}(\text{NO})_2]$

## 2) La réactivité des modèles fonctionnels

### a) Mécanismes réactionnels

L'activité hydrogénase correspond soit à l'oxydation du dihydrogène en protons soit à la réduction des protons en dihydrogène. Nous allons d'abord décrire l'oxydation de l'hydrogène en protons. Pour ce faire, la liaison de la molécule d'hydrogène doit d'abord être activée par coordination à un métal. Puis la molécule d'hydrogène doit être clivée de façon hétérolytique, pour générer un hydruure et un proton ou de façon homolytique, conduisant à la formation de deux motifs métal-hydruure. Enfin l'hydruure doit être oxydé à deux électrons pour libérer un proton. Il existe donc trois grandes étapes réactionnelles (cf Fig. 35). Les hydrogénases sont

capables de les effectuer dans les deux sens: ces étapes peuvent donc être réversibles. Les modèles chimiques effectuent tout ou partie de ce cycle catalytique.

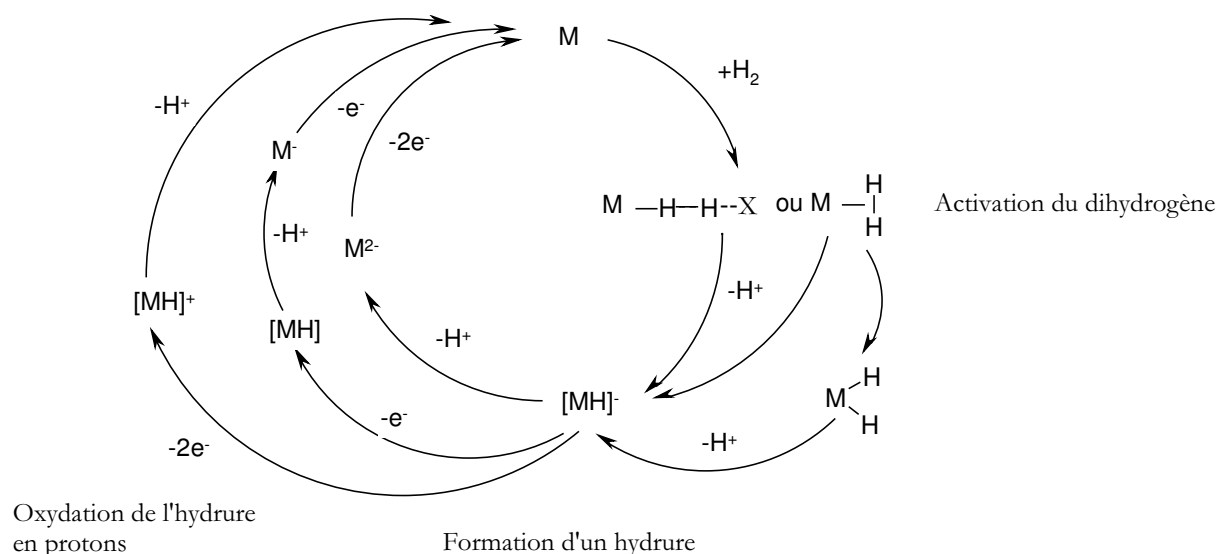


Fig. 35 : Principales étapes de l'oxydation hétérolytique du dihydrogène en protons (cas d'un mécanisme à un seul centre métallique), X est un site basique.

Le mécanisme de réduction des protons fait intervenir les mêmes étapes réactionnelles que l'oxydation du dihydrogène car les différentes étapes peuvent être réversibles. Le mécanisme de la Fig. 35 peut donc aussi servir à la description de cette réaction.

### **b) Les différents types d'activité/réactivité:**

Les hydrogénases [NiFe] possèdent des activités en oxydation et production d'hydrogène différentes selon l'organisme qui les héberge et leur rôle biologique. Des tests biochimiques comme l'échange H/D, la production d'hydrogène et la réduction du méthylviologène sont couramment utilisés pour caractériser l'activité des hydrogénases. Ils sont adaptés à la grande réactivité de ces enzymes et à l'utilisation de milieux aqueux. Les modèles fonctionnels de ces enzymes sont bien moins performants (cf Discussion du Chapitre 5). Cependant, leur manipulation est moins contraignante que celle des hydrogénases. Ils peuvent être manipulés sous formes de solides souvent stables à l'air. Ils sont solubles dans un grand nombre de solvants, stables sur de plus larges gammes de température, à de plus fortes concentrations et enfin peuvent être produits en plus grandes quantités que les hydrogénases. D'autres tests ont donc été mis au point, moins exigeants en terme de réactivité (cinétique et thermodynamique) et de conditions opératoires.

### i. Formation d'hydrures et de complexes métal-dihydrogène

Ces tests peuvent permettre de mettre en évidence des intermédiaires réactionnels du cycle catalytique et aider à la compréhension du mécanisme réactionnel.

### ii. En coordination/oxydation de l'hydrogène

#### ➤ Coordination de l'hydrogène : les complexes $M-\mu(H_2)$

Ce type de composé a été décrit pour la première fois en 1984 par Kubas et al. avec le complexe  $[W(CO)_3(i-Pr_3P)_2(\eta^2-H_2)]$  (cf Fig. 36).<sup>74</sup> Ils peuvent être obtenus par réaction de dihydrogène (sous pression ou non) avec un complexe métallique.<sup>75</sup> Une molécule de dihydrogène est coordonnée au métal sans être clivée. Il s'agit d'un intermédiaire possible de l'activation de la liaison du dihydrogène par les hydrogénases. Ces complexes sont assez proches des *cis*-dihydrures, le critère de différence étant la distance H-H. En dessous de 1 Å, on parle de complexes métal dihydrogène, au delà de 1,6 Å de complexe dihydrure. L'équilibre entre ces deux espèces a été bien étudié. Le ligand *trans* doit être de préférence  $\pi$ -accepteur dans un complexe riche en électrons comportant "un équilibre adéquat entre des ligands  $\pi$ -accepteur et  $\sigma$ - donneurs".<sup>75</sup>

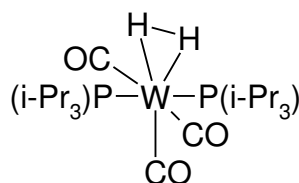


Fig. 36 : Complexe<sup>74</sup>  $[W(CO)_3(i-Pr_3P)_2(\eta^2-H_2)]$

L'existence de ces espèces peut être mise en évidence par différentes techniques (RMN  $^1H$ ,  $^2H$ , diffraction des rayons X). Aucun complexe modèle d'hydrogénases possédant un ligand dihydrogène n'a été isolé même si la formation d'un tel intermédiaire est suspecté pour le modèle  $(\mu-pdt)[Fe(CO)_2(PTA-H^+)]_2$  avec PTA= 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane.<sup>76</sup>

#### ➤ Activation de l'hydrogène : Complexe $M-H\cdots H-X$

Ce type de complexe est appelé complexe à liaison dihydrogène. La coordination du dihydrogène est de type "end-on". Un site basique est nécessaire à la stabilisation de ce mode de coordination. La molécule de dihydrogène est polarisée, l'atome d'hydrogène coordonné au métal portant une charge partielle négative et l'atome d'hydrogène en  $\beta$  du métal portant une charge partielle positive. La distance entre les atomes d'hydrogène se situe autour de 1,7 Å. La preuve définitive de ce type de coordination a été apportée assez tardivement avec le complexe  $[IrH_2L5'(PPh_3)_2]SbF_6 \cdot 2H_2O$  où L5 est le tautomère iminol de la 8-acetamide-quinoline (cf Fig. 37).<sup>77</sup> Ce type de coordination peut aussi être un intermédiaire du cycle catalytique des hydrogénases  $[NiFe]$ .<sup>42 et 44</sup>

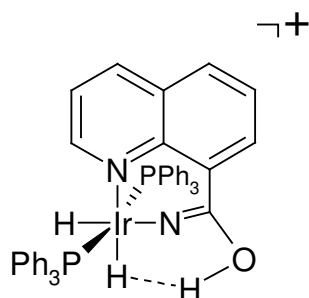


Fig. 37 : Complexe  $[\text{IrH}_2\text{L5}'(\text{PPh}_3)_2]\text{SbF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  possédant une liaison dihydrogène  
L5 = tautomère iminol de la 8-acétamide-quinoline

### ➤ Les hydrures :

Le premier hydrure synthétisé a été le complexe  $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$  en 1937 par Hieber.<sup>78</sup> Il faudra cependant attendre les années 1950 pour que l'existence de la liaison M-H soit largement acceptée. Il existe aujourd'hui un grand nombre d'hydrures<sup>79</sup> dont l'un des plus étonnant est le polyhydrure  $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ <sup>80</sup>. L'existence d'un hydrure peut être mise en évidence par différentes techniques (spectroscopie infrarouge, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ , diffraction des rayons X).

Ils peuvent être formés par protonation d'un métal basique, par transfert via un donneur d'hydrure, par réaction de  $\beta$  élimination d'un des ligands, ou par addition oxydante du dihydrogène (cf Fig. 38). Les deux réactions pertinentes chez les hydrogénases sont la protonation et la réaction avec le dihydrogène. Cette dernière peut conduire à un dihydrure via un mécanisme homolytique ou à un monohydrure via un clivage hétérolytique du dihydrogène.

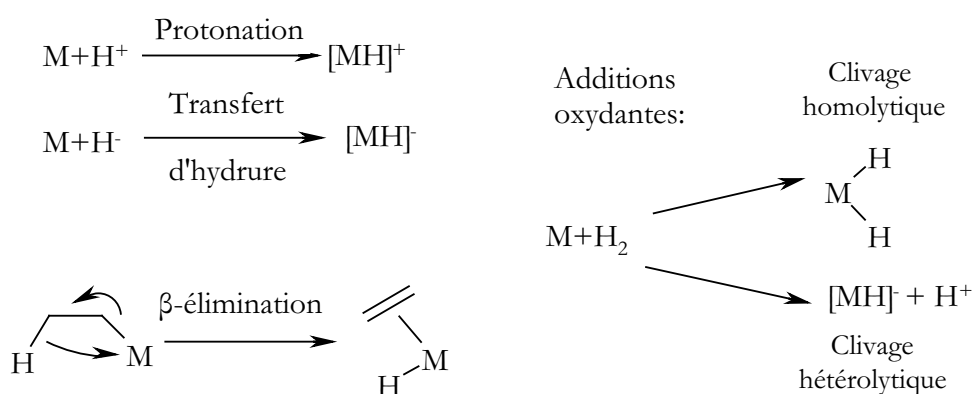


Fig. 38 : Méthodes de formation d'hydrures

Le grand nombre d'hydrures connus permet d'appréhender les facteurs importants pour leur stabilisation. Les énergies de dissociation des liaisons métal-hydrure se situent entre 200 et 400 kJ/mol. Elles dépendent de la nature du métal et de ses ligands. Au sein d'une même colonne et pour un environnement identique, plus un métal est lourd, plus les hydrures sont stabilisés. Ceci

est par exemple illustré avec les énergies de dissociation des liaisons métal-hydrure croissantes dans la série  $[\text{CrCp}(\text{CO})_3\text{H}]$  ( $258 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ ),  $[\text{MoCp}(\text{CO})_3\text{H}]$  ( $273 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ ) et  $[\text{WCp}(\text{CO})_3\text{H}]$  ( $339 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ ).<sup>81</sup>

La présence de petits ligands donneurs, notamment en *trans*, comme des ligands carbonyles, phosphines ou soufrés est importante pour la stabilisation d'hydrures.

Les réactions d'évolution des hydrures sont les mêmes que celles décrites Fig. 4138 pour leur formation: libération d'un proton, de dihydrogène par réaction avec un proton ou par élimination réductrice. Les métaux peuvent aussi transférer un ligand hydrure à un autre composé métallique ou à un substrat organique et enfin réagir avec un de leur ligand. Le transfert d'hydrure à un substrat organique est la réaction catalysée par les hydrogénases sans cluster fer soufre. Les réactions acido-basiques des hydrures sont en lien direct avec les hydrogénases nickel-fer et à fer. En effet, le mécanisme catalytique fait nécessairement intervenir un hydrure.<sup>35 et 38</sup> Le caractère acido-basique d'un hydrure est très variable d'un composé à l'autre. Dans le THF, la constante d'équilibre de la réaction d'échange de protons entre différents hydrures et  $[\text{HPCy}_3]\text{BPh}_4$  a été mesurée. Dans ces conditions, le pKa varie de 6 pour  $[\text{ReH}_2\text{Cp}_2]^+$  à plus de 43 pour  $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ . Des hydrures peuvent se comporter soit comme des acides faibles, soit comme des acides forts dans certains solvants à l'instar de  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  dans l'eau.<sup>82</sup>

Cependant, la majorité des hydrures sont des bases souvent fortes qui se protonent en libérant du dihydrogène via la réaction  $\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ .<sup>83</sup>

### c) Les tests catalytiques

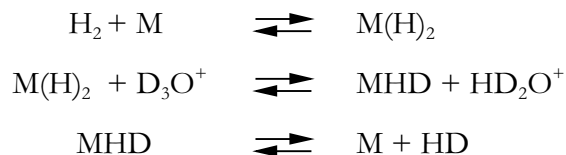
Ils sont de première importance pour savoir si tel composé permet d'effectuer une réaction de type hydrogénase. Ils permettent également de déterminer quelle est la vitesse de cette réaction, combien de cycles catalytiques peuvent être effectués... Ces paramètres sont importants pour une éventuelle utilisation en oxydation ou production d'hydrogène. Quatre types de tests existent pour caractériser l'activité de catalyseurs.

#### i. En activation/oxydation de l'hydrogène

##### ➤ L'échange H/D

Ce test permet de déceler la rupture hétérolytique de l'hydrogène via la réaction  $\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{HD} + \text{HDO}$ . Les biologistes détectent cet échange au moyen d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après quelques minutes de réaction. Les chimistes utilisent pour leur part la RMN  $^2\text{H}$  ou  $^1\text{H}$  comme mode de détection. Un tube RMN est mis sous pression (jusqu'à 30 bars) de deutérium gazeux (respectivement du

dihydrogène gazeux) en présence d'une source de protons (respectivement  $D^+$ ) parfois avec l'aide d'une irradiation par une lampe à molybdène.<sup>84</sup> L'apparition en RMN  $^1H$  (respectivement  $^2H$ ) d'un triplet correspondant à HD prouve que le dihydrogène est clivé réversiblement de façon hétérolytique via le schéma réactionnel suivant :



D'autres échanges (proton/tritium, hydrogène ortho/para) permettent de suivre cette réaction mais ne sont pas très utilisés.

La principale limitation de ce test est qu'il n'y a pas d'oxydation de l'hydrure, qui est l'une des étapes clef du cycle catalytique des hydrogénases.

#### ➤ La catalyse d'hydrogénation

La chimie des hydrures et des complexes métal dihydrogène est intimement liée au développement de la chimie organométallique et des techniques de caractérisation. Elle joue un rôle de premier plan dans le domaine de la catalyse et plus particulièrement de la catalyse d'hydrogénation. L'intermédiaire clef est en effet un hydrure qui est transféré à un substrat organique. Ils utilisent généralement des métaux nobles et à notre connaissance aucun ne contient de ligands soufrés. Les ligands les plus utilisés sont des phosphines, et des ligands azotés associées à des entités organométalliques. Les ligands de type arènes et parmi eux le *p*-cymène sont fréquemment utilisés. Ils apportent six électrons et forment des complexes stables.

Comme pour le test d'échange H/D, l'intérêt de ce test est la mise en évidence via sa réactivité d'un intermédiaire hydrure qui peut être généré et transféré de manière catalytique. D'autre part, il s'agit de la réaction catalysée par l'hydrogénase sans cluster [Fe-S].

#### ➤ Test colorimétrique au méthylviologène

Ce test catalytique valide la totalité du cycle catalytique des hydrogénases. Il utilise le méthylviologène comme accepteur d'électrons et une base comme accepteur de protons. En effet le méthylviologène peut être réduit dans l'eau à un potentiel de  $-0,44V$  vs. ENH, proche du potentiel thermodynamique d'oxydation de l'hydrogène.

L'espèce réduite du méthylviologène étant d'un bleu intense, on peut suivre par spectroscopie UV-visible l'oxydation de l'hydrogène en proton. C'est le test le plus utilisé pour mesurer l'activité des hydrogénases.

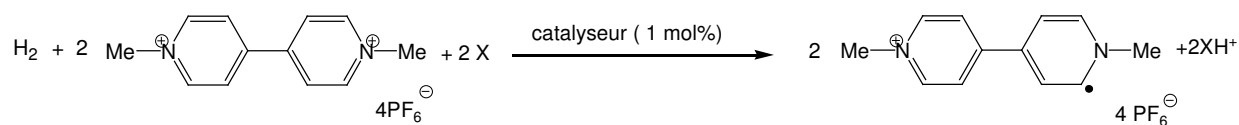


Fig. 39 : Réaction de réduction du méthylviologène par le dihydrogène catalysé par un complexe métallique, X est un site basique

A ce jour seul un complexe sans platine<sup>85</sup> a été décrit comme réagissant positivement au test colorimétrique du méthylviologène. Cependant, l'activité n'est en fait pas due au catalyseur car la *o*-tetraméthylpipéridine utilisée comme base réduit spontanément le méthylviologène dans l'acétone.<sup>40</sup>

Ce test est très exigeant. En effet, l'hexafluorophosphate de méthylviologène se réduit à  $-0,29 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl dans l'acétone et à  $-0,44 \text{ V}$  vs. ENH dans l'eau à pH 7, ce qui est très proche du potentiel des électrons libérés par la molécule de dihydrogène. Pour être actif, le catalyseur doit posséder de très faibles surtensions d'activation et son domaine de potentiel d'électrocatalyse doit se situer entre le potentiel des électrons libérés par la molécule de dihydrogène et celui du méthylviologène. L'utilisation d'un oxydant plus fort, par exemple le ferrocène comme accepteur final d'électrons pourrait rendre ce test plus accessible.

#### d) Tests électrochimiques

L'électrochimie valide la totalité du cycle catalytique des hydrogénases en oxydation de l'hydrogène et en réduction des protons. Le donneur ou l'accepteur d'électrons est l'électrode. Plusieurs techniques électrochimiques sont utilisables, la plus répandue étant la voltampérométrie cyclique. L'avantage de ce test est que le potentiel d'électroréduction des protons du catalyseur n'est pas imposé. Ainsi l'activité de composés catalysant cette réaction avec des surtensions d'activation élevées est détectable par cette technique.

##### i. Réduction des protons:

En milieu acide, une nouvelle vague peut être détectée par voltampérométrie cyclique. Elle permet de suivre la consommation d'électrons lors de la réduction des protons en hydrogène (cf chapitre 5). Son intensité dépend de la quantité d'acide, comme le chlorure de triéthylammonium par exemple et de la fréquence de cycle du catalyseur. Ce test ne permet de détecter que les catalyseurs rapides car les vitesses de balayage sont élevées, généralement entre 20 et 1000 mV/s.



## ii. Oxydation de l'hydrogène:

Une cellule électrochimique est mise sous atmosphère d'hydrogène. En voltampérométrie cyclique, une nouvelle vague apparaît et correspond à l'oxydation catalytique de l'hydrogène. Son intensité dépend de la quantité de base, comme la triéthylamine par exemple dans le milieu, de la pression d'hydrogène et de la fréquence de cycle du catalyseur.

Ce test n'a été mis en œuvre que pour un nombre très limité de composés car il nécessite une instrumentation spécifique et reste difficile à mettre en œuvre.

## e) Les complexes de nickels fonctionnels

Des complexes de nickel et de fer sont capables d'effectuer les tests décrits ci-dessus. Au début de ces travaux aucun complexe contenant à la fois du nickel et du fer n'avait d'activité catalytique. Nous allons surtout nous intéresser aux complexes de nickel, les complexes de fer catalytiques ayant surtout été développés comme modèles des hydrogénases à fer. Leur activité sera discutée au chapitre 5.

### i. Activité stœchiométrique:

Un complexe bimétallique nickel-fer a montré une capacité à former de l'hydrogène<sup>86</sup>. Ce complexe  $[(\text{bdt})\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)\}_2\text{Fe}(\text{CO})(\text{bdt})_2]$  (cf Fig. 40) s'oxyde à un électron en présence d'acide tétrafluoroborique pour former de l'hydrogène. L'espèce oxydée, stable, peut être réduite à nouveau pour reformer l'espèce de départ. Les auteurs ne disent pas clairement si ces deux réactions sont quantitatives et ils ne présentent pas d'activité catalytique. Il s'agit néanmoins du premier modèle structural des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$  décrit possédant une activité à l'égard des protons.

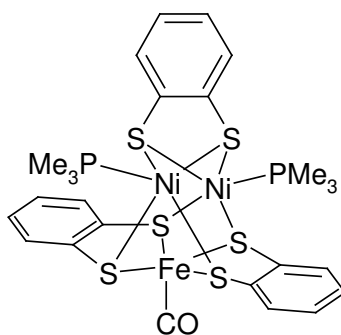


Fig. 40 : Complexe  $[(\text{bdt})\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)\}_2\text{Fe}(\text{CO})(\text{bdt})_2]$

### ii. Activité catalytique

#### ➤ L'échange H/D

Deux complexes de nickel effectuent l'échange H/D: le complexe<sup>87</sup>  $[\text{Ni}(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH=N-NHCSNH}_2)_2]\text{Cl}_2$  et le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHP}(\text{Pr})_3)(\text{S}_3)]$  avec  $\text{S}_3^{2-}$ =bis(2-mercaptophenyl)sulfure<sup>88</sup>.

Un mécanisme a été proposé avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHP}n\text{Pr}_3)(\text{S}_3)]$  faisant intervenir un site basique adjacent au métal (cf Fig. 41). Ce test nécessite l'utilisation de fortes pressions (jusqu'à 30 bars) d'hydrogène ou de deutérium. La formation d'HD reste lente (plusieurs semaines), faible et ne peut être quantifiée de façon précise.

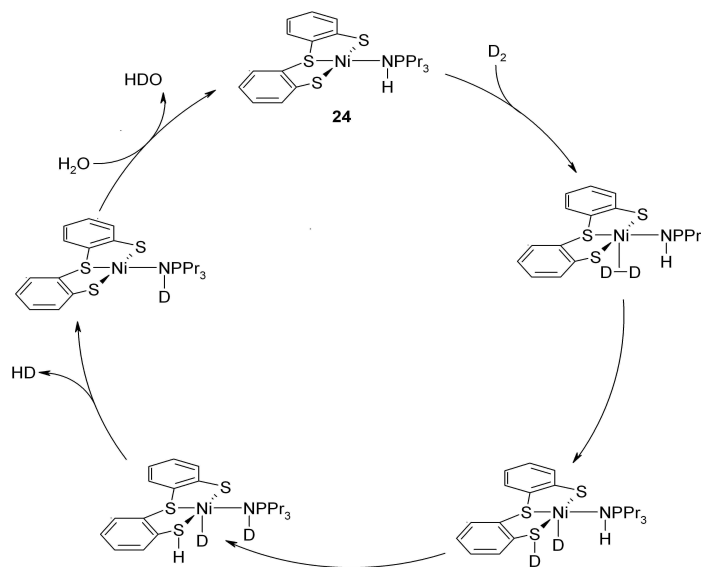


Fig. 41 : Mécanisme<sup>88</sup> proposé pour l'échange H/D catalysé par le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHP}n\text{Pr}_3)(\text{S}_3)]$

#### ➤ Tests électrochimiques

##### ▪ Oxydation de l'hydrogène

Sous une atmosphère d'hydrogène, à +100mV vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , le complexe  $[\text{Ni}(\text{PNP})_2]^{2+}$  (PNP= bis-((diéthylphosphino)méthyl) méthylamine)) oxyde l'hydrogène au rythme maximal de 0,5 turn-over par seconde (TON max = 15) dans l'acétonitrile.<sup>39 ii)</sup>

Le mécanisme proposé fait intervenir un site basique azoté sur le ligand (cf Fig. 42). En effet, en son absence, l'activité est beaucoup plus faible. Lorsque le nombre de sites basiques autour du nickel et que la distance nickel-base augmentent comme c'est la cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ , l'activité s'améliore aussi.<sup>89</sup>

Ces deux exemples en échange H/D illustrent l'importance d'un site basique proche du métal. On retrouve ici le rôle basique proposé pour l'atome d'azote du pont dithiométhylamine dans le site actif des hydrogénases à fer et/ou pour les cystéines du site actif des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$ .

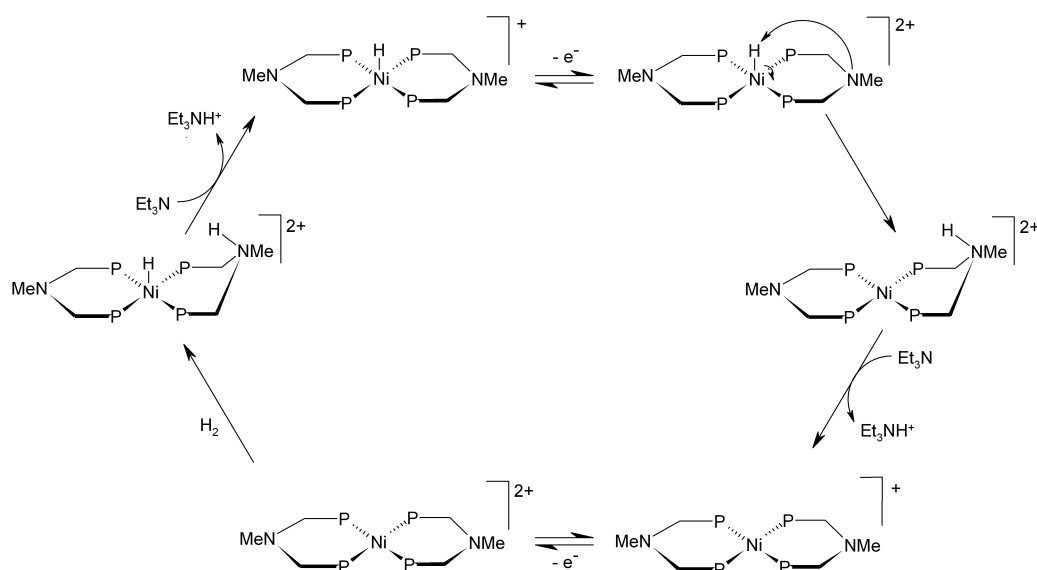


Fig. 42 : Mécanisme<sup>39ii)</sup> proposé pour l'activation de l'hydrogène par le complexe  $[\text{Ni}(\text{PNP})_2]^{2+}$

#### ■ Réduction des protons

Quelques exemples de catalyseurs homogènes contenant du nickel sont connus. Un des plus anciens a été découvert par Brdička<sup>90</sup>. Des cystéines ou des protéines contenant des résidus cystéines, en solution aqueuse (tampon ammoniacque) avec des sels de cobalt ou de nickel induisent l'apparition d'une vague catalytique d'*her*. Cette vague apparaît à des potentiels variant de  $-1,1$  à  $-1,48$  V vs. ESC. Cette réaction est utilisée en analyse biochimique, clinique, pharmaceutique ou environnementale pour doser de faibles traces de protéines ou de métaux<sup>91</sup>. Cependant la nature exacte de l'espèce en solution n'est pas connue.

Quelques complexes de nickel (II) possèdent une activité. C'est le cas des complexes  $[\text{Ni}(\text{PNP})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$  possédant des ligands diphosphines azotés<sup>39ii), 89</sup> qui sont capables d'activer de façon électrocatalytique l'hydrogène (cf Fig. 42). Le complexe  $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam})]^{4+}$  (cf Fig. 43) est intéressant<sup>92</sup> car il est entre trois et dix fois plus actif que le complexe mononucléaire  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  pour la formation d'hydrogène à partir d'une solution acide par électrolyse (jusqu'à 100 TON à  $-1,5\text{V}$  vs. ENH sur nappe de mercure). La participation d'un dihydruure intermédiaire est proposée pour justifier cette différence.

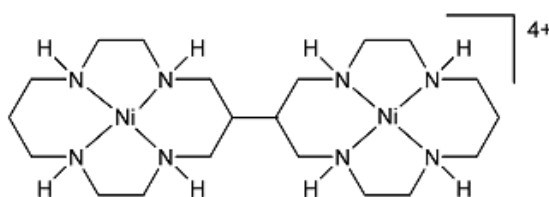


Fig. 43 : Complexe<sup>92</sup>  $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam})]^{4+}$

### C) Conclusions bibliographiques

La recherche de catalyseurs pour la conversion hydrogène/proton est un domaine d'intérêt majeur tant d'un point de vue scientifique que sociétal. Les hydrogénases sont capables de catalyser la formation et l'oxydation du dihydrogène de façon réversible, proche du potentiel thermodynamique en utilisant des métaux abondants : le nickel et le fer. Ces enzymes sont assez bien connues maintenant même si certains aspects nécessitent d'être approfondis. D'autre part, des complexes de métaux nobles sont capables d'effectuer la conversion  $H_2/H^+$  dans l'un ou l'autre voire les deux sens. L'utilisation de métaux plus abondants est donc intéressante et pour cela on peut s'inspirer des sites actifs des hydrogénases.

La chimie des modèles du site actif des hydrogénases à fer a connu un essor rapide depuis la publication de la structure du site actif des hydrogénases à fer. En effet, des complexes du type  $[\{\mu-S_2R\}Fe_2(CO)_6]^+$  étaient déjà connus. De bons modèles structuraux ont été reportés. Par exemple l'équipe de Pickett<sup>93</sup> a reporté la synthèse d'un complexe possédant le motif  $[\{\mu-S_2R\}Fe_2(CO)_5]$  lié à un cluster  $[4Fe-4S]$  (cf Fig. 44). Les modèles<sup>94</sup> du site actif des hydrogénases à fer possèdent pour la plupart une activité en réduction des protons à des potentiels allant de  $-0,73V$  vs.  $Ag/AgCl/KCl$  pour  $[\{\mu-SCH_2)_2N(2-C_4H_3O)\}Fe_2(CO)_6]$  dans l'acétonitrile en présence d'acide perchlorique et  $-1,95 V$  vs.  $Ag/AgCl$  pour le complexe  $[Fe_2(\mu-pdt)(CO)_6]$  dans l'acétonitrile en présence d'acide acétique.<sup>94, 95</sup> Les surtensions associées à ces composés restent donc importantes.

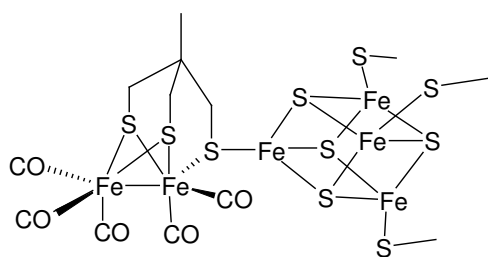


Fig. 44 : Modèle<sup>93</sup> de Pickett

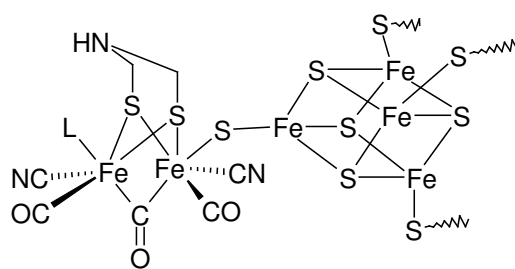


Fig. 45 : Structure du site actif des hydrogénases à fer

D'autre part, de nombreux modèles structuraux du site actif des hydrogénases  $[NiFe]$  ont été décrits. La synthèse de ces modèles reste difficile car les deux sites métalliques sont de natures très différentes, les composés isolés n'étant pas toujours ceux désirés. Lorsque ces travaux ont été initiés, aucune activité catalytique en réduction des protons ou oxydation de l'hydrogène n'était décrite pour ces modèles. De plus, aucun modèle des hydrogénases  $[NiFe]$  ne contenait de ligands cyanures sur le fer, il n'existait donc pas de modèle structural exact du site actif de cette enzyme.

## Chapitre 1 : Des hydrogénases et de leurs modèles

Les travaux présentés ici tentent de pallier ces manques et de mieux comprendre pourquoi le site actif des hydrogénases [NiFe] possède deux sites métalliques différents dont l'un est de nature organométallique.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> F.Hoppe-Seyler, *Z.Physiol.Chem*, **1887**, 11, 561-568
- <sup>2</sup> M. Stephenson et L.H. Stickland, *Biochem. J.*, **1931**, 25, 205-214
- <sup>3</sup> M.W.W.Adams , L.E.Mortenson, J.S. Chen, *Biochim. Biophys. Acta*, **1980**, 594, 105-176
- <sup>4</sup> H.D. Peck, A. San Pietro et H Gest, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1956**, 42, 13-19
- <sup>5</sup> J.R.Lancaster, Jr., *Febs Letter*, **1980**, 115, 285-288
- <sup>6</sup> P.M.Vinais, B.Billoud, J.Meyer, *FEMS Microbio.Rev.***2001**, 25, 455-501
- <sup>7</sup> K. Sakai, Y. Kizaki, T. Tsubomura, K. Matsumoto, *Journal of Molecular Catalysis* **1993**, 79, 141-152
- <sup>8</sup> M.W.W. Adams, *Biochim. Biophys. Act.*, **1990**, 115-145
- <sup>9</sup> K. A. Vincent, J. A. Cracknell, A. Parkin, F. A. Armstrong, *Dalton Transactions* **2005**, 3397-3403
- <sup>10</sup> Y.Nicolet, C.Cavazza, J.C.Fontecilla-Camps, *J.Inorg.Biochem.*,**2002**, 91,1-8
- <sup>11</sup> E.C.Hatchikian, N.Forget, VMFernandez, R.Willians, R.Cammack, *Eur.J.Bio. Chem.*, **1992**, 209,357-365
- <sup>12</sup> S.P.J.Albracht, *Biochim. Biophys. Acta*, **1994**, 1188, 167-204
- <sup>13</sup> P.M.Vinais, B.Billoud, J.Meyer, *FEMS Microbio. Rev.***2001**,455-501
- <sup>14</sup> M.Teixeira, J.J.Moura, *Eur.J.Biochem.* **1987**, 167, 47-58
- <sup>15</sup> A.Volbeda, M.H. Charon, C. Piras, *Nature*, **1995**, 373, 580-587
- <sup>16</sup> i)Y.Nicolet, C.Piras, P.Legrand, E.C. Hatchikian, M. Frey, et J.C. Fontecilla-Camps, *Struct. Fold. Des.*, **1999**, 7, 13-23  
ii) J.W.Peters, W.N.Lanzilotta, B.J.Lemon et L.C.Seefeldt, *Science*, **1998**, 282,1853-1858
- <sup>17</sup> Y. Nicolet, A. L. de Lacey, X. Vernede, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, , *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1596-1601
- <sup>18</sup> E.J. Lyon, S.Shima, G. Buurman, S. Chowdhuri, A.Batcsbauer, K. Steinbach, R.K.Thauer, *Eur.J.Biochem.*, **2004**, 271,195-204
- <sup>19</sup> i) S.Shima, E.J. Lyon, M.S.Sordel-Klippert, M.Kauss,J.Kahnt, R.K.Thauer, K. Steinbach, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2004**, 43, 2547-2551  
ii) E.J. Lyon, S.Shima, R. Boecher, R.K.Thauer, F.W. Grevels, E.Bill, W.Rosenboom, S.P.Albracht, *J. Am. Chem. Soc.* , **2004**, 126,14239-14248
- <sup>20</sup> O. Pilak, B. Mamat, S. Vogt, C. H. Hagemeyer, R. K. Thauer, S. Shima, C. Vonnrhein, E. Warkentin, U. Ermler, *J.Mol. Biol.* **2006**, 358, 798-809
- <sup>21</sup> Y.Nicollet, C.Piras, P.Legrand, C.E.Hatchikian, J.C.Fontecilla-Camps, *Structure*, **1999**, 15, 13-23
- <sup>22</sup> Y.Montet P.Amara, A.Volbeda, X.Vernebe, E.C. Hatchikian, M.J.Field, M.Frey, J.C.Fontecilla-Camps, *Nal.Struc.Biol.*, **1997**,4,523-526
- <sup>23</sup> A.Volbeda, Y.Montet, X.Vernede, E.C.Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *Int. J. Hyd. En.*, **2002**, 27, 1449-1461
- <sup>24</sup> K.A.Vincent, N.A.Belsey, W.Lubitz, F.A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7448-7449
- <sup>25</sup> i)Y.Higuchi, T.Yagi, N.Yasuoka, *Structure*, **1997**,5, 12, 1671-1680  
ii) Y.Higuchi, H.Ogata, K.Miki, N.Yasuoka, T.Yagi, *Structure*, **1999**,7, 5, 549-556
- <sup>27</sup> T.Burgdorf, S.Loscher, P.Liebisch, E.Van der Linden, M.Galander, F.Lenzian, W.Meyer-Klaucke, S.P.J.Albracht, B.Friedrich, H.Dau, M.Haumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 576-592
- <sup>28</sup> W.Gu, L.Jacquamet, D.S.Patil, H-X Wang, D.J.Evans, M.C.Smith, M.Millar, S.Koch, D.M.Eichoorn, M.Latimer, S.P.Cramer, *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, 93, 41-51
- <sup>29</sup> A. Volbeda, E. Garcia, C. Piras, A. L. deLacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, and J. C. FontecillaCamps, *J. Am.. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12989-12996
- <sup>30</sup> P.Amara, A.Volbeda, J.C.Fontecilla-Camps, M.J.Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4468-4477
- <sup>31</sup> E.Garcin, X. Vernede, E.C.Hatchikian, A.Volbeda, M.Frey, J.C.Fontecilla-Camps, *Structure*, **1999**, 7, 557-566
- <sup>32</sup> V.M.Fernandez, E.C.Hatchikian, R.Cammack, *Biochem.Biophys.Acta*, **1985**, 832, 69-79

- <sup>33</sup> A Volbeda, L.Martin, C.Cavazza, M.Matho, B.W.Faber, W.Roseboom, S.P.J.Albracht, E.Garcin, M.Rousset, J.-C.Fontecilla-Camps *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, 10, 239–249
- <sup>34</sup> S.Foerster, M.Stein, M.Brecht, H.Ogata, Y.Higuchi, W.Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 83-93
- <sup>35</sup> S.Foerster, M.van Gastel M.Brecht, W.Lubitz *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, 10, 51-62.
- <sup>36</sup> G.Davidson, SB Choudhury, Zgu, K.Bose, W Roseboom, S.P.J.Albracht, M.J.Maroney, *Biochem.*, **2000**, 39, 7468-7479
- <sup>37</sup> A.C.Marr, J.E.D. Spencer, M.Schröder, *Coord.Chem.Rev.* **2001**, 219-221, 1055-1074 et références citées.
- <sup>38</sup> AI Krasna, D.Rittenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3015-3020
- <sup>39</sup> i) D.Sellmann, F.Geipel, M.Moll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 561-563  
ii) C.J.Curtis, A.Miedaner, R.F. Ciancenelli, W.W.Ellis, B.C.Noll, D.L. DuBois, M.R. DuBois, *Inorg.Chem.*, **2003**, 42, 216-227
- <sup>40</sup> V.Artero, M.Fontecave, *Coord.Chem.Rev.*, **2005**, 249, 1518-1535
- <sup>41</sup> i) M.C.Goldman, O.Mascharak, *Comm. Inorg.Chem.*, **1995**, 18, 1-25 ;  
ii) J.P Collman, *Nature Struct.Biol.*, **1996**, 3, 213-217
- <sup>42</sup> M.Pavlov, P.E.M. Siegbahn, M.R.A.Blomberg et R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120; 548-555
- <sup>43</sup> M.Stein, W.Lubitz, *Phys. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 2668-2675
- <sup>44</sup> S.Niu, MBHall, *Inorg.Chem.*, **2001**, 40, 6201-6203 ;
- <sup>45</sup> i) G. J. Colpas, M. J. Maroney, C. Bagyinka, M. Kumar, W. S. Willis, S. L. Suib, N. Baidya, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 920-928  
ii) H.J.Kruger, R.H.Holm, *Inorg. Chem.*, 28, **1989**, 1148–1155  
iii) H. J. Kruger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 734–742
- <sup>46</sup> M.A. Halcrow, G.Christou, *Chem.Rev.*, **1994**, 2421-2481
- <sup>47</sup> J.F.Jiang, S.A.Koch, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 158-160.
- <sup>48</sup> J.F.Jiang, S.A.Koch *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2001**, 40, 2629-2631
- <sup>49</sup> E.Bernhardt, C.Bach, B.Bley, R.Wartchow, U.Westphal, I.H.T. Sham, B.von Ahsen, C.Q.Wang, H. Willner, R.C.Thompson, F.Aubke, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4189-4205.
- <sup>50</sup> i) Baraldo, L. M.; Forlano, P.; Parise, A. R.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 881-921.  
ii) Olabe, J. A. *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, 55, 61-126.  
iii) Parise, A. R.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Olabe, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 319, 199-202.
- <sup>51</sup> G. M. Chiarella, D. Y. Melgarejo, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1416-1417
- <sup>52</sup> Rauchfuss A. Kayal, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5046-5048
- <sup>53</sup> W. F. Liaw, J. H. Lee, H. B. Gau, C. H. Chen, S. J. Jung, C. H. Hung, W. Y. Chen, C. H. Hu, G. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1680-1688
- <sup>54</sup> H.-F.Hsu, S.A.Koch, C.V.Popescu, E. J .Münck *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8371-8372
- <sup>55</sup> D.Sellmann, F.Geipel, F.W.Heinemann, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 958-966
- <sup>56</sup> T.B.Rauchfuss, S.M.Contakes, S.C.N. Hsu, M.A. Reynolds, S.Rwilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6933-6934
- <sup>57</sup> i) W.-F.Liaw, J.-H.Lee, H.-B. Gau, C.-H.Chen, S.-J.Jung, C.-H.Hung, W.-Y.Chen, C.-H.Hu, G.-H.Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1680-1687
- <sup>58</sup> i) T.Glaser, F.Kersting, T.Beissel, E.Bill, T.Weyhermuller, W.MeyerKlaucke, K.Wieghardt, *Inorg.Chem.*, **1999**, 38, 722-732 ;  
ii) T.Glaser, T.Beissel, E.Bill, T.Weyhermuller, V.Schunemann, W.MeyerKlaucke, A.X. Trautwein, Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2193-2208  
iii) T.Beissel, K.S.Burger, G. Voigt, K.Wieghardt, C.Butzlaff, AX Trautwein, *Inorg.Chem.*, **1993**, 32, 124

- <sup>59</sup> G.Steinfeld, B.Kersting, *Chem.Comm.*, **2000**, 3, 205-206
- <sup>60</sup> D.Sellmann, F.Geipel, F. Lauderbach, F.W. Heinemann, *Angew.Chem. Int.Ed*, **2002**, 41, 632-634
- <sup>61</sup> W.F.Liaw, C.Y.Chiang, G.H.Lee, S.M.Peng, C.H.Lai, M.Y. Darensbourg, *Inorg.Chem.*, **2000**, 39, 480-484
- <sup>62</sup> C.H.Lai, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Angew.Chem.Int.Ed*, **1996**, 35, 2390-2393
- <sup>63</sup> J.A.W.Verhagen, M.Lutz, A.L.Spek, E.Bouwman, *Eur.J.Inorg.Chem*, **2003**, 3968-3974
- <sup>64</sup> M.-C.Chalbot, A. M. M.Anthony, L. Spek, G.J. Long, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 453-457
- <sup>65</sup> W. F. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, D. J. E. Spencer, A. J. Blake, P. A. Cooke, C. Wilson, M. Schroder, *Proc. Nat. Ac. Scien. U. S. A.* **2005**, 102, 18280-18285
- <sup>66</sup> D.Sellmann, F. Lauderbach, F.W. Heinemann, *Eur.J.Inorg.Chem*, **2005**, 371-377
- <sup>67</sup> J.-J. Brunet, R.Chauvin, O. Diallo, P.Kindela, P. Leglaye, D. Neibecker, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 331-351.
- <sup>68</sup> E.Bouwman, R.K.Henderson, A.L. Spek, J.Reedjik, *Eur.J.Inorg.Chem.*, **1999**, 217-219
- <sup>69</sup> C. H. Lai, W. Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10103-10114
- <sup>70</sup> Musie, G.; Farmer, P. J.; Tuntulani, T.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2176-2183.
- <sup>71</sup> i) G.J.Colpas, M.Kumar, R.O. Day, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4779-4788  
ii) G.J.Colpas, R.O. Day, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 5053-5055
- <sup>72</sup> F.Osterloh, W.Saak, D.Haase, S.Pohl, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1996**, 777-778
- <sup>73</sup> F. Osterloh, W.Saak, D.Haase, S.Pohl, *J.Chem..Soc. Chem.Comm.*, **1997**, 979-980
- <sup>74</sup> G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451-452
- <sup>75</sup> P.G. Jessop, M.H.Morris, *Coord. Chem. Rev.*, 121, **1992**, 155-284
- <sup>76</sup> R.Mejia-Rodriguez, D.Chong, J.H.Reibenspies, M.P.Soriaga, M.Y.Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12004-12014
- <sup>77</sup> J.C.Lee, A.L.Rheingold, B.Muller, P.S.Pregosin, R.H.Crabtree, *Chem. Comm.*, **1994**, 1021-1022
- <sup>78</sup> Z.Schulten, W.Hieber, *Z.Anorg.Allg.Chem*, 323, **1937**, 29
- <sup>79</sup> i) G.Jia, C.-P.Lau, *Coord.Chem.Rev.*, **1999**, 190-192, 83-108  
ii) R.B.King, *Coord.Chem.Rev.*, **2000**, 200-202, 813-829  
iii) G.G.Hlatky, R.H.Crabtree, *Coord.Chem.Rev.*, **1985**, 65, 1-48  
iv) J.P.McCue, *Coord.Chem.Rev.*, **1973**, 10, 265-333
- <sup>80</sup> i) S. C. Abrahams, K. Knox, A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 558  
ii) K. Knox, A. P. Ginsberg, *Inorg.Chem.* **1964**, 3, 555  
iii) A. P. Ginsberg, J. M. Miller, J. R. Cavanaugh, B. P. Dailey, *Nature* **1960**, 185, 528-529
- <sup>81</sup> i) H.Jacobsen, H.Berke, Chapter 4 in Recent advances in Hydride chemistry édité par M.Peruzzini et R.Poli, Elsevier Science, 2001  
ii) J.A.M.Simões, J.L.Beauchamp, *Chem.Rev.* **1990**, 90, 629-688
- <sup>82</sup> W.Hieber, W.Hübel, *Z. Elektrochem.*, **1953**, 57, 235-243
- <sup>83</sup> K. Abdur-Rashid, T. P. Fong, B. Greaves, D. G. Gusev, J. G. Hinman, S. E. Landau, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9155-9171
- <sup>84</sup> X. Zhao, I. P. Georgakaki, M. L. Miller, J.C.Yarbrough, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9710-9711
- <sup>85</sup> R.T.Hembre, J.S.McQueen, V.W.Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 798-803.
- <sup>86</sup> D.Sellmann, F.Lauderbach, F.Geipel, F.W.Heinemann, M.Moll, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2004**, 43, 3141-3144
- <sup>87</sup> M.Zimmer, G.Schulte, X.-L.Luo, R.H.Crabtree, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **1991**, 30, 193-195
- <sup>88</sup> D.Sellmann, F.Geipel, M.Moll, *Angew.Chem. Int.Ed*, **2000**, 39, 561-563



<sup>89</sup> A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 358-366

<sup>90</sup> R. Brdička, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1933**, 5, 112-128

<sup>91</sup> i) M. Brezina, P. Zuman, *Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacology*, Interscience Publisher, New York, 1958

ii) F. Geret, F. Rainglet, R. P. Cosson, *Mar. Environ. Res.* **1998**, 46, 545

<sup>92</sup> J.-P. Colin, A. Jouaiti, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **1998**, 27, 1986-1990

<sup>93</sup> C. Tard, X. M. Liu, S. K. Ibrahim, M. Bruschi, L. De Gioia, S. C. Davies, X. Yang, L. S. Wang, G. Sawers, C. J. Pickett, *Nature* **2005**, 433, 610-613.

<sup>94</sup> J.-F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1664-1676.

<sup>95</sup> S. Jiang, J. Liu, L. Sun, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 290-292

Chapitre 2 :  
Synthèse et caractérisation de complexes inspirés du  
site actif des hydrogénases [NiFe]

Les hydrogénases sont avec le platine les meilleurs catalyseurs connus pour la production d'hydrogène en termes de cinétique, de stabilité et de surtension d'activation. Néanmoins, le platine est cher et les hydrogénases sont difficiles à manipuler. Elles ont une masse moléculaire importante, sont sensibles à l'oxygène, se désactivent rapidement et nécessitent un environnement biologique assez complexe ce qui rend les applications technologiques difficiles. Actuellement l'ingénierie protéique ne permet pas de produire en grandes quantités ces enzymes et de les modifier afin de résoudre ces problèmes. L'utilisation industrielle de protéines concerne surtout le domaine de l'agroalimentaire, des détergents et la synthèse de molécules à forte valeur ajoutée comme la vitamine B<sub>12</sub> ou des médicaments par exemple.<sup>1</sup> Leur emploi reste toutefois limité.

La chimie biomimétique peut résoudre ces problèmes. En effet, dans une enzyme, une grande partie de son poids moléculaire n'est pas nécessaire à son activité mais sert plutôt à sa stabilité et à son interaction dans son environnement biologique. Il est donc théoriquement possible d'obtenir un modèle de faible poids moléculaire qui ait une activité équivalente à celle de l'enzyme, plus facile à produire et à manipuler et dont on peut modifier chimiquement l'environnement afin d'optimiser la réactivité en vue d'une application bien spécifique. L'optimisation de tels modèles peut conduire à une structure minimale ne contenant que les atomes nécessaires à l'activité. La chimie des hèmes offre un exemple presque idéal. Ce facteur prosthétique est robuste, assez facilement synthétisable et modifiable et permet de retrouver une bonne partie de l'activité des protéines hémiques.

L'utilisation de modèles biomimétiques de faibles poids moléculaires peut aussi avoir des applications plus fondamentales. Lorsque la structure exacte du site actif d'une enzyme n'est pas bien connue, les modèles chimiques peuvent aider à la décrire en comparant les données spectroscopiques. Ces modèles sont appelés spéculatifs. Entre 1981 et 1995, seule l'existence d'un atome de nickel dans le site actif des hydrogénases [NiFe] était connue. De nombreux modèles spéculatifs ont alors été synthétisés permettant une meilleure connaissance de la chimie des complexes de nickel à défaut d'informations déterminantes sur la nature du site actif.

Lorsque le site actif est connu mais que le mécanisme réactionnel ou des intermédiaires restent mal compris, des modèles chimiques peuvent servir à mieux comprendre le fonctionnement de l'enzyme.<sup>2</sup> Ainsi, le mécanisme catalytique des hydrogénases reste mal connu. La faible taille des atomes d'hydrogène rend la détection biologique des ligands hydrogénés (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub> et H), oxygénés (OH<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>...) et des fonctions protonées très délicate. De nombreux modèles tentent d'améliorer notre compréhension de la manipulation biologique de l'hydrogène.

Ainsi, la chimie biomimétique s'inspire de la nature pour concevoir des catalyseurs utilisables pour une multitude de réactions et aide aussi à la compréhension du fonctionnement de la nature. L'obtention d'un modèle structural fidèle de poids moléculaire très faible d'un site actif biochimique aura toutefois pour conséquence de ne rendre compte que partiellement de son activité, certains facteurs étant absents. Par exemple, le cofacteur constituant le site actif des nitrogénases FeMo a pu être isolé de l'enzyme mais ne permet pas de catalyser la réduction d'azote.<sup>3</sup> De même, de bons modèles structuraux des hydrogénases à fer ont été décrits mais leur activité est beaucoup moins grande que celle des enzymes. Ainsi, l'obtention de modèles biomimétiques actifs nécessite souvent l'ajustement de certains paramètres.<sup>4</sup> Dans le but d'obtenir une bonne activité, on s'inspire des structures biochimiques pour mimer le mécanisme catalytique. Les termes chimie biomimétique et chimie bioinspirée sont donc presque synonymes.

Suite à la résolution de la structure des hydrogénases à fer en 1999, des modèles fidèles d'un point de vue structural et possédant une activité catalytique ont été décrits la même année. L'existence de composés organométalliques structuralement proches du site actif a favorisé la synthèse de tels modèles. Les hydrogénases [NiFe] sont les plus étudiées d'un point de vue biologique. La première structure date de 1995 et au début de ces travaux, en 2003, les complexes modèles de ce site actif bien que nombreux, n'étaient pas entièrement pertinents. En effet, aucun ne reproduisait de façon exacte la structure du site actif des hydrogénases [NiFe]. De plus, aucun ne possédait de ligands cyanures sur le fer et ne présentait d'environnements entièrement soufrés autour du nickel. De plus, aucune description d'activité n'avait été décrite en réduction des protons ou oxydation du dihydrogène, le motif minimal nécessaire à l'activité n'était donc toujours pas défini. Les modèles biomimétiques des hydrogénases [NiFe] sont plus difficiles à concevoir que ceux des hydrogénases à fer. En effet, le nickel et le fer du site actif des hydrogénases [NiFe] sont dans des environnements très différents. De plus l'environnement du fer, à savoir le motif  $\{\text{FeS}_2(\text{CN})_2(\text{CO})_x\}$ , était totalement inconnu des chimistes.

### **A) Les deux approches explorées**

Les travaux de cette thèse ont pour but de développer de nouveaux catalyseurs inspirés des hydrogénases [NiFe]. Ainsi, nous avons cherché à mimer deux caractéristiques du site actif des hydrogénases:

-les bases adjacentes aux métaux des sites actifs des hydrogénases semblent intervenir dans le mécanisme d'activation de l'hydrogène. Nous avons donc synthétisé des complexes qui possèdent ou non de tels bases proches des métaux.

-nous avons aussi voulu étudier le rôle de la binucléarité au sein du site actif des hydrogénases. Nous avons donc synthétisé des complexes contenant du nickel et du fer ou bien du nickel et du ruthénium. Dans ces composés, le nickel reste dans un environnement voisin à celui de l'enzyme alors que les sphères de coordination du fer et du ruthénium s'inspirent plutôt de la chimie organométallique des hydrures et des catalyseurs d'hydrogénation.

### **1) Première approche : un métal et une base adjacente**

Le site actif des hydrogénases [NiFe] possède des sites basiques: les fonctions thiolates des cystéines non pontantes coordonnées au métal.<sup>5</sup> De même, le site actif des hydrogénases à fer posséderait un pont dithiométhylamine, qui jouerait un rôle crucial dans l'activation du clivage de l'hydrogène. Des modèles des hydrogénases à fer montrent qu'un site basique permet de diminuer la surtension d'activation.<sup>6</sup> Il en va de même pour le complexe de nickel  $[\text{Ni}(\text{PNP})_2]^{2+}$  décrit au chapitre précédent pour lequel l'amine proche du métal est déterminante pour l'activité.<sup>7</sup> La première étape de l'oxydation de l'hydrogène est sa coordination à un métal. Nous avons vu au chapitre 1 qu'elle peut se faire de deux façons. La coordination « end-on » fait intervenir une base. Si l'hydrogène est coordonné par le mode « side-on », une base adjacente peut faciliter son clivage hétérolytique, au minimum par déplacement de l'équilibre d'activation en favorisant la capture d'un proton. Nous avons alors synthétisé de nouveaux complexes monométalliques possédant un site basique comme une amine tertiaire proche du métal. Ces complexes ne possèdent qu'un seul centre métallique et des ligands de faible poids moléculaire. Ils pourraient donc être des modèles minima pour la production ou l'oxydation de l'hydrogène.

### **2) Approche hétérobimétallique**

Nous avons aussi élaboré des complexes hétérobimétalliques inspirés du site actif des hydrogénases [NiFe] et caractérisé leur activité. L'aspect structural clef est le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$  où M peut être du fer ou du ruthénium. Le rôle de la présence et de la proximité (moins de 3 Å) des deux métaux dans le site actif des hydrogénases [NiFe] pourrait ainsi être mieux compris.

Plusieurs stratégies sont possibles pour synthétiser des complexes hétérobimétalliques. Elles ont été décrites au chapitre 1. La plus utilisée consiste à faire réagir un complexe de nickel tétracoordiné possédant deux fonctions nickel-thiolates avec un second complexe possédant des ligands labiles (cf Fig. 1). En effet, les thiolates terminaux liés à des métaux (que nous nommerons dans la suite fonctions métal-thiolates) sont suffisamment nucléophiles pour coordonner un second métal. Dans ce cas, les thiolates sont pontants comme dans les sites actifs des hydrogénases [NiFe] et à fer. Afin d'éviter des réactions parasites, le second métal ne doit pas

posséder beaucoup de positions labiles. C'est cette approche que nous avons privilégiée notamment car la synthèse de tels modèles est rationalisable et contrôlable.

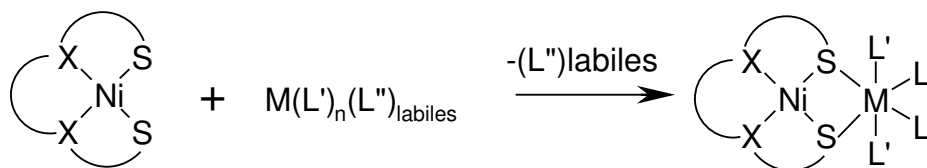


Fig. 1 : Approche utilisée : Réaction entre un complexe de nickel et un second complexe à ligands labiles.

### 3) Espèces mononucléaires:

Dans les approches choisies, il nous a semblé important de disposer de composés servant de référence pour évaluer les activités des différents composés obtenus afin de comprendre le rôle exact des deux paramètres étudiés : le rôle d'une base adjacente au métal et l'effet du motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$ . Pour étudier le rôle du motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$ , nous avons comparé nos composés binucléaires à des composés mononucléaires comportant seulement les motifs  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\}$  et  $\{(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$ . Le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\}$  est présent dans les complexes de nickel utilisés pour la synthèse des modèles bimétalliques. Pour le motif  $\{(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$ , nous avons synthétisé des complexes de ruthénium comparatifs possédant des ligands bidentés soufrés.

Pour étudier le rôle de la base, nous avons synthétisé des composés très proches structuralement des précédents mais possédant une fonction amine proche du métal qui constitue donc un site basique. Ces complexes peuvent être facilement comparés avec les complexes sans amine décrits ci-dessus.

### B) Les complexes de nickel

#### 1) Choix du type de ligand soufré

Afin de se rapprocher de la structure du site actif des hydrogénases [NiFe], les complexes de nickel décrits ici ne possèdent que des coordinats soufrés ou bien deux thiolates terminaux (pour former le motif  $\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}$ ) et deux autres charges négatives apportées par des azotes.

Il existe un grand nombre de complexes de nickel<sup>8</sup> comportant des ligands soufrés. Le nickel est le plus souvent à l'état d'oxydation +II. On peut distinguer quatre classes de complexes selon l'indice de coordination des ligands.

#### a) Les complexes à ligands monodentates :

Les ligands sont assez faciles à synthétiser et peuvent même être commerciaux. De nombreux complexes du type  $[\text{Ni}(\text{SR})_4]^{2-}$  (avec R= Ph, *p*-Tol, *m*-Tol, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, t-Bu)<sup>9</sup> peuvent être obtenus. Ils présentent généralement des géométries tétraédriques. Cependant leur synthèse et leur utilisation en électrochimie recèlent quelques écueils: le premier est la formation de

clusters polymétalliques. Cela peut parfois être évité en adoptant des stratégies de synthèse appropriées (ligands encombrés, stœchiométrie des réactifs...). Néanmoins il est difficile d'obtenir des complexes où les quatre ligands ne sont pas identiques. Il y a donc deux positions équivalentes où un second complexe (de fer, de ruthénium par exemple) peut réagir, conduisant à la formation incontrôlée des complexes polynucléaires.

L'autre principal problème concerne la stabilité électrochimique : lorsque le nickel est oxydé, l'échange de ligands par des molécules de solvant est fréquent, conduisant à la dégradation du complexe.<sup>8iv),v)</sup> Cet échange de ligand est favorisé lorsque le thiolate est protoné. Cela est d'autant plus gênant que la protonation des métal-thiolates est un mécanisme possible d'activation des protons et que pour caractériser l'activité de nos composés en réduction des protons, le milieu doit être acide. L'oxydation des thiolates en disulfures décoordonnés a aussi été décrite, conduisant à des clusters bimétalliques.<sup>10</sup>

### b) Les complexes à ligands bidentates :

La majorité de ces complexes sont polynucléaires et ne nous intéressent donc pas.<sup>8</sup> Quelques complexes<sup>9i), ii), 11</sup> sont monométalliques. Ils sont du type  $[\text{Ni}(\text{SRS})_2]^{2-}$  avec deux ligands bidentates où  $\text{SRS}^{2-}$  = éthane-1,2-dithiolate, butane-2,3-dithiolate ( $\text{bdt}^{2-}$ ), *cis*-norbornane-2,3-dithiolate ( $\text{ndt}^{2-}$ ), *trans*-cyclohexane-1,2-dithiolate ( $\text{cdt}^{2-}$ ), ainsi que  $[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  (cf Fig. 2). Les ligands sont facilement synthétisables. La formation des complexes est plus délicate : la nucléarité n'est pas toujours évidente à maîtriser. Ils sont généralement plan-carrés. Comme pour les complexes de nickel à ligands monodentates, deux positions équivalentes où un second complexe (de fer, de ruthénium par exemple) peut réagir sont présentes. Une alternative serait d'utiliser deux ligands différents mais cette approche est difficile et a été peu étudiée. D'autre part des réarrangements de ligands sont possibles. Par exemple,<sup>12</sup> le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{pdt})]$  qui possède un ligand dithiolate et un ligand diphosphine peut réagir avec des complexes de fer. De nombreux produits de réarrangements sont isolés ou détectés. En effet, les ligands changent de position, voire de métal. C'est pour ces raisons que ce type de composés n'a pas été étudié ici.

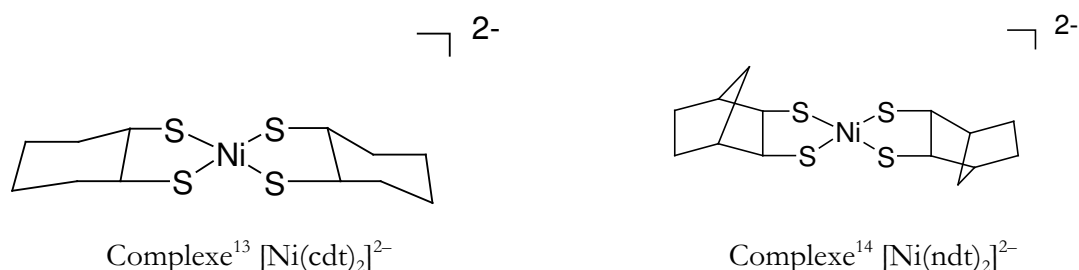


Fig. 2 : Exemples de complexes  $[\text{Ni}(\text{SRS})_2]^{2-}$

### c) Les complexes de ligands tridentates :

Les complexes formés avec le nickel peuvent être de deux types :

- un complexe mononucléaire<sup>15</sup> avec un ligand tridentate et un ligand monodentate. La présence du ligand monodentate provoque les mêmes effets indésirables décrits précédemment.
- le second type est un complexe bimétallique avec deux ligands tridentates (cf Fig. 3 ).<sup>10 et 16</sup> La réaction de ce type de composés avec d'autres complexes métalliques conduit à une espèce possédant au moins trois métaux ou bien à une espèce dans laquelle une liaison nickel soufre est rompue et la position laissée vacante occupée par un quatrième ligand présent dans le milieu. La réaction de formation du complexe  $[(\text{ON})\text{Ni}\{\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\}_2\text{S}\}\text{Fe}(\text{NO})_2]$  illustre l'imprévisibilité de cette approche qui a d'ailleurs été peu utilisée.

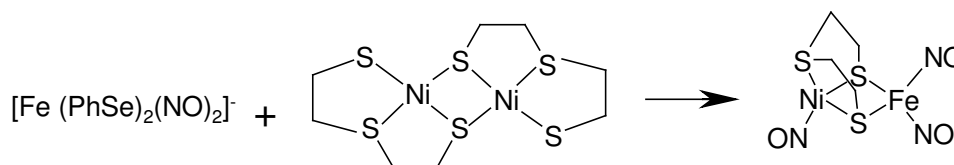


Fig. 3 : Synthèse du complexe<sup>16</sup>  $[(\text{ON})\text{Ni}\{\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\}_2\text{S}\}\text{Fe}(\text{NO})_2]$

### d) Les complexes de ligands tétradentates :

Ces complexes forment des complexes plans carrés<sup>8</sup>. Ils ne présentent pas de problèmes de dismutation, la formation de clusters est rare et réversible. La dissymétrie du ligand permet de moduler la réactivité avec un second complexe. Cependant ils sont plus difficiles à synthétiser. Il n'existe à notre connaissance que neuf complexes<sup>17</sup> de nickel avec un ligand tétradentate contenant quatre atomes de soufre (deux thiolates et deux thioéthers) liés au nickel (cf Fig. 4 à Fig. 12).

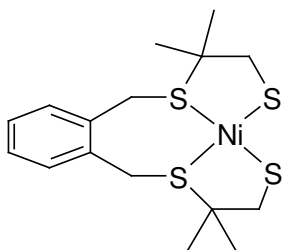


Fig. 4 :  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ <sup>18</sup>

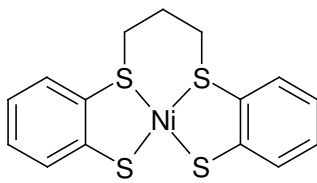


Fig. 5 :  $[\text{Ni}(\text{'S}_4\text{C}_3)]$ <sup>24</sup>

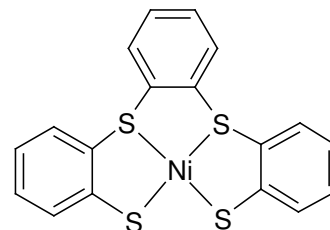


Fig. 6 :  $[\text{Ni}(\text{'tpS}_4)]$ <sup>19</sup>



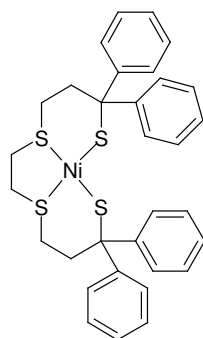


Fig. 7 :  $[\text{Ni}(\text{tp added})]^{20}$

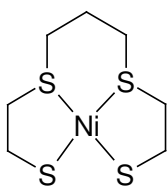


Fig. 8 :  $[\text{Ni}(\text{ttu})]^{21}$

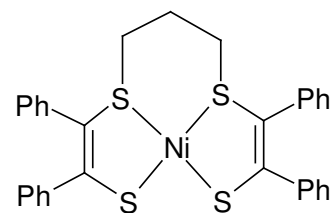


Fig. 9 :  $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_3\text{S}_4\text{Ph}_4)]^{22}$

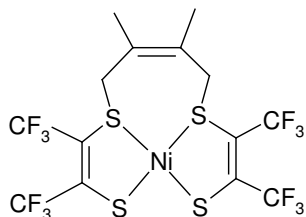


Fig. 10 <sup>23</sup>

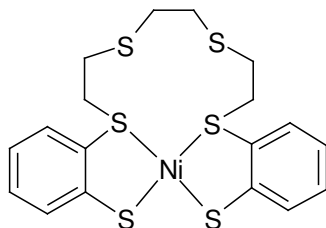


Fig. 11 :  $[\text{Ni}(\text{S6}')]^{24}$

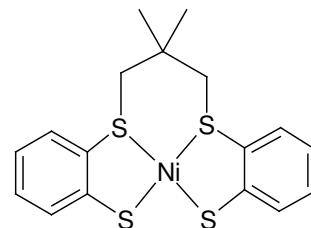
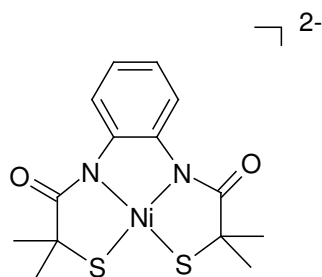


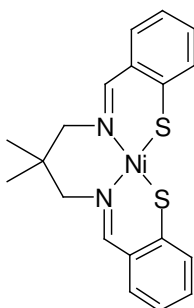
Fig. 12 :  $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3\text{Me}_2)]^{25}$

### Complexes de nickel à ligand tétradentate à coordinats seulement soufrés

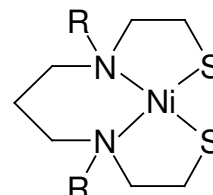
Il n'existe pas de ligands tétrathiolsates formant des complexes monométalliques. Cependant, les complexes les plus utilisés dans la littérature pour former le motif  $\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}$  appartiennent à une autre famille de composés.



Complexe<sup>27</sup>  $[\text{Ni}(\text{phmi})]^{2-}$



Complexe Ni-imine<sup>26</sup>



R= chaîne alkyle<sup>28</sup>

Fig. 13 : Exemples de complexes de nickel à environnement mixte

Les ligands de la figure 13 sont tétradentates et possèdent deux coordinats thiolates et deux coordinats azotés : amines, amidures ou imines.<sup>26, 27, 28</sup> Le premier chapitre de cette thèse offre un panorama plus complet de l'utilisation de ces composés pour la synthèse de complexes bimétalliques. En effet, ces complexes (et plus particulièrement ceux qui ont des amines tertiaires) sont faciles à synthétiser. Leur utilisation a commencé alors que l'on pensait que le site actif des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$  possédait deux ligands soufrés et deux azotés. Hormis les complexes<sup>22</sup> du type  $[\text{Ni}(\text{phmi})]^{2-}$  ou  $[\text{Ni}(\text{ema})]^{2-}$ , la grande majorité des coordinats azotés coordonnés au nickel sont des amines tertiaires. Comme les fonctions thioéthers, ils n'apportent donc pas de charges. De plus, seule la nature de la chaîne alkyle diffère d'un complexe à l'autre ce qui modifie très peu

les propriétés des ligands. Le site actif des hydrogénases [NiFe] contient quatre cystéinates soit quatre charges négatives, qui peuvent facilement stabiliser un état Ni(III). C'est pourquoi nous avons écarté ces complexes neutres.

Il existe aussi des ligands tétradentates possédant quatre fonctions thioéthers. Ces complexes seront traités page 94. Ils sont généralement difficiles à synthétiser et à caractériser, peu solubles et n'apportent aucune charge négative au nickel.

### **e) Réactivité des nickel-thiolates:**

Les motifs nickel-thiolates terminaux ont été assez bien étudiés. Ils sont nucléophiles et réagissent avec d'autres métaux (cf chapitre I), des agents alkylants comme par exemple l'iodométhane<sup>28</sup> ou des protons.<sup>29</sup>

Ils sont également sensibles à l'oxydation, notamment par l'oxygène<sup>28 et 30</sup> et l'eau oxygénée. Ainsi, des nickel-sulfoxyde (Ni-S=O) et des nickel-sulfones (Ni-S=O(=O)) peuvent se former avec parfois coordination au nickel via un atome d'oxygène. La présence du métal active l'oxydation de l'atome de soufre. Lorsqu'un complexe possède des atomes d'hydrogène en  $\alpha$  du nickel-thiolate, les vagues électrochimiques en oxydation sont rarement réversibles. Ces protons sont acides et cette position peut s'oxyder. En revanche, lorsque ce carbone est protégé, certaines vagues deviennent réversibles. Par exemple, le complexe [Ni(ttu)] (cf Fig. 8) ne possède pas de vague réversible en réduction alors que la vague de réduction du complexe [Ni(tp added)] (cf Fig. 7) est quasi-réversible.<sup>31</sup>

Le couple  $\text{PhS}^-/\text{PhSH}$  du thiophénol a un pKa de 19,3 dans l'acétonitrile.<sup>32</sup> Pour les complexes<sup>29</sup>  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{R}-4)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)]$  avec  $\text{R} = \text{CH}_2\text{I}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ , les pKa des métal-thiolates aromatiques dans l'acétonitrile se situent entre 15,1 et 15,8. Le métal rend le soufre plus acide, probablement à cause de l'augmentation de la coordinence de cet hétéroélément.

Au sein de la fonction nickel-thiolate, la densité électronique du nickel est partiellement délocalisée sur le soufre et vice-versa (cf Fig. 14). Ainsi, si l'atome de nickel est enrichi en électrons, le soufre le sera aussi. Il sera alors plus nucléophile et réciproquement. Au sein de l'entité  $\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}$  (où M est un métal), les soufres pontants délocalisent leur charge négative sur les deux métaux. Si l'environnement électronique d'un des métaux change, l'environnement électronique du second métal changera aussi. Ils "tamponnent" la densité électronique des métaux: si un métal est enrichi en électrons, le ligand soufré sera moins donneur vis-à-vis de l'autre métal et réciproquement.

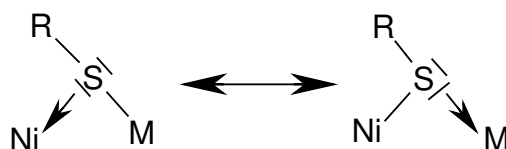


Fig. 14 : Changement de la répartition des électrons d'un thiolate pontant deux métaux

## 2) Choix d'un complexe de nickel:

Le choix d'un complexe de nickel est donc délicat. Le rôle des métal-thiolates semble très important. Leur chimie partage certaines caractéristiques avec les métal-alcoolates avec toutefois suffisamment de différences pour justifier l'utilisation de métal-thiolates dont la manipulation est plus difficile et la littérature moins riche. Nous nous sommes donc intéressés uniquement aux ligands contenant au moins deux fonctions thiols.

Le choix d'un complexe et donc de son ligand repose principalement sur le critère suivant : le complexe de nickel doit être réactif vis-à-vis d'un second complexe pour former un composé bien défini et stable. D'autres facteurs interviennent ensuite. Le complexe ne doit pas former des polymères, être stable en milieu acide et avoir un comportement électrochimique qui permette son étude et son utilisation pour des tests de réactivité. Le but de ces travaux étant l'observation d'une activité de type hydrogénase, la sphère de coordination du nickel ne doit pas être saturée ou posséder des ligands labiles. Dans tous les complexes décrits ici, la coordinence du nickel est quatre, il y a donc deux sites vacants.

Afin d'éviter la formation de polymère et la perte de ligands par protonation, solvation ou réduction, les ligands tétradentates semblent les mieux adaptés. De plus, ils possèdent un seul site privilégié pour coordiner un second métal et les réarrangements de ligands sont rares. Le contrôle de la réactivité est donc optimal. Le nombre de ligands tétradentates possédant un environnement totalement soufré avec deux fonctions thiols est très faible. Des résultats du laboratoire précédant ce travail ont montré que le complexe  $[\text{Ni}(\text{tpS}_4)]$  (cf Fig. 6) n'était pas réactif vis-à-vis de certains complexes métalliques ( $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{bda})]$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ). Il semblerait qu'il soit peu nucléophile. Nous avons alors écarté tous les complexes possédant des groupements thiophénols. Notre choix s'est porté sur deux ligands tétradentates à coordinats soufrés dont les thiols ne sont pas aromatiques :  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ <sup>18</sup> (cf Fig. 4) et  $[\text{Ni}(\text{tp added})]$ <sup>20</sup> (cf Fig. 7). Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  possède des protons en  $\alpha$  des fonctions nickel-thiolates et son électrochimie est complexe mais sa synthèse n'est pas trop difficile. Les vagues du voltampérogramme de ce composé ne sont pas attribuées. En revanche, le complexe  $[\text{Ni}(\text{tp added})]$  ne possède pas de protons en  $\alpha$  des fonctions nickel-thiolates et son étude électrochimique a mis en évidence une vague quasi-réversible à  $E_{1/2} = -1,35\text{V}$  vs Ag/AgCl attribuée au couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ .

Afin de diversifier la réactivité de nos composés, nous avons aussi utilisé le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  dont le nickel est beaucoup plus riche en électrons que tous les autres complexes de nickel à ligand tétradentate avec au moins deux coordinats thiols.<sup>27</sup> En effet, la vague d'oxydation  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  de ce couple se situe à  $E_{1/2} = -0,76\text{V}$  (vs ESC). De plus, il ne possède pas de protons en  $\alpha$  des fonctions nickel-thiolates. Nous avons aussi cherché à synthétiser de nouveaux dérivés du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  ne possédant pas de protons en  $\alpha$  des métal-thiols.

#### **a) Le complexe<sup>18</sup> $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$**

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  (où  $\text{H}_2\text{xbsms} = 1,2\text{-bis(4-mercapto-3,3'-méthyl-2-thiabutyl)-benzène}$ ) possède un environnement plan-carré autour du nickel (II) (cf Fig. 4). L'atome de nickel est coordonné par deux fonctions thioéthers et deux thiolates. Ces dernières peuvent complexer un second métal: quatre complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ -fer ont été décrits dans la littérature durant le déroulement de ces travaux de thèse.<sup>33</sup>

Les cinq étapes de la synthèse du ligand ont des bons rendements, avec des purifications simples (cf Fig. 15). Cette synthèse utilise par deux fois une réaction classique d'introduction d'une fonction thiol. La thiourée effectue une réaction de substitution sur un chlorure d'alkyle primaire pour former un sel de thiouronium. La fonction thiol ainsi masquée est stable à l'air et peut être déprotégée par hydrolyse en milieu basique. Après neutralisation du milieu, le thiol est obtenu. Les deux premières et la cinquième étapes utilisent cette réaction pour introduire successivement quatre thiols deux par deux. Lors de la troisième étape, le phényl-1,2-méthanethiolate est assez nucléophile pour effectuer une réaction de substitution du chlorure d'alkyle primaire. On exploite l'acidité du thiol qui est plus forte que celle de l'alcool tertiaire du 2-méthyl-3-chloropropan-2-ol. Durant la quatrième étape, la fonction alcool est substituée par un atome de chlore, ce qui modifie la position des groupements méthyles car il y a un réarrangement via un cycle thioépoxyde. Cette réaction indésirable place donc des protons en  $\alpha$  des thiolates terminaux. Cela est dommageable dans notre approche car ces protons sont acides et des réactions d'oxydations peuvent se produire sur le carbone en  $\alpha$  de ces thiolates.

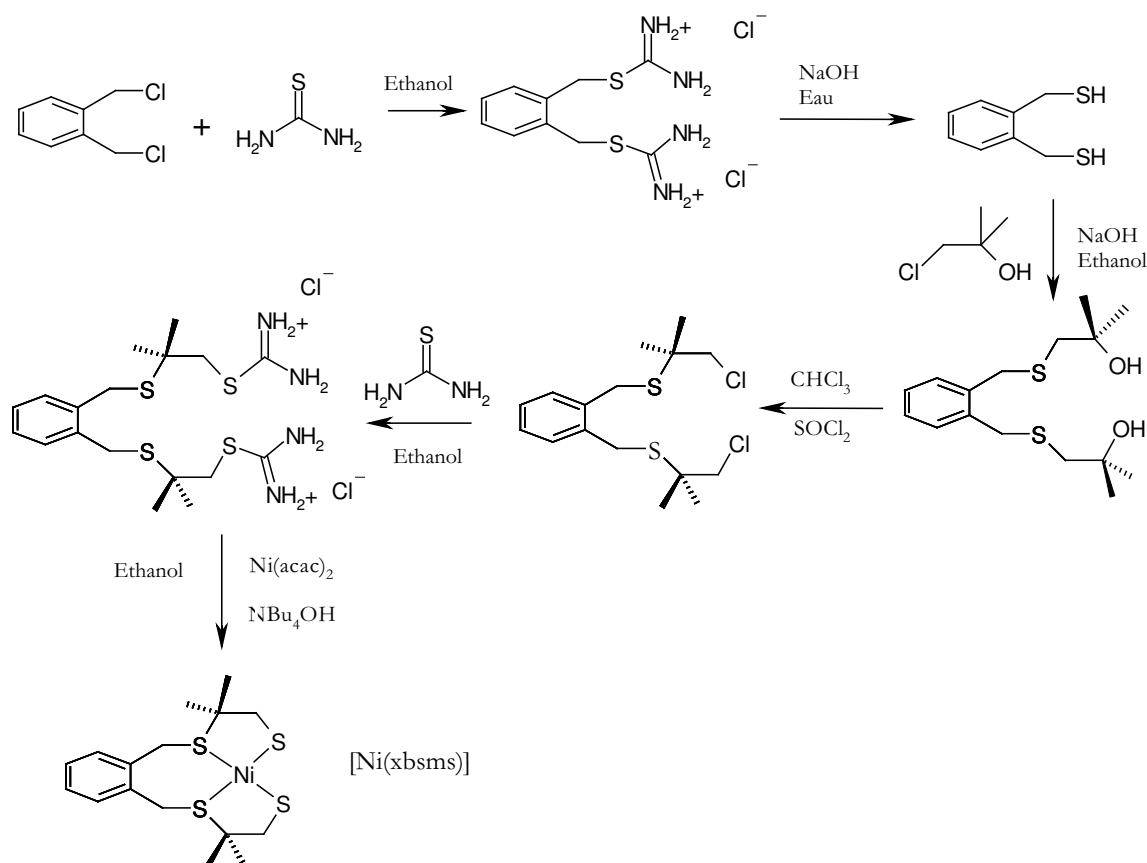


Fig. 15 : Schéma de la synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$

Seule la formation du complexe est délicate : sensibilité du produit à l'air, difficulté de purification et rendement moyen (60%). Le sel de thiouronium est déprotégé en dithiolate qui complexé in situ le nickel présent. Pour la purification, nous ne suivons pas le mode opératoire décrit par Bouwman et al., le produit ainsi isolé n'étant pas assez propre. A la fin de la réaction, le milieu est évaporé, du chloroforme est rajouté. Le léger excès de  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  ainsi que des sels sont insolubles et séparés par filtration. Le filtrat est ensuite concentré et passé sur une colonne de gel de silice (éluant : acétonitrile). La seule fraction récupérée (couleur vert-brun) contient le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  pur d'après le spectre RMN  $^1\text{H}$ . Les rendements sont plus faibles (42%) qu'avec la procédure décrite (71%) mais le résultat est parfaitement reproductible et la pureté est bonne.

Le voltampérogramme cyclique du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  décrit par les auteurs de sa synthèse est complexe. Aucune de ses vagues n'est réversible et elles n'ont pas pu être attribuées. La présence de protons en  $\alpha$  des thiolates provoque généralement de telles complications des voltampérogrammes cycliques (cf Chapitre 3).

Nous avons donc essayé de substituer ces positions en  $\alpha$  des thiolates dans le but d'obtenir des vagues électrochimiques réversibles et attribuables.

Ainsi lors de la troisième étape de la synthèse du ligand H<sub>2</sub>xbms, nous avons remplacé le 1-chloro-2'-méthyl-propan-2-ol par le 2-méthyl-2'-bromo-3-méthyl-butan-3-ol. Ce composé n'est pas commercial et sa synthèse n'est pas décrite dans la littérature.

Nous avons essayé de le former à partir du 2,3-diméthylbut-2'-ène par bromation avec le N-bromosuccimide dans l'eau, sans succès. Nous avons alors formé le 2-époxy-2,3-diméthylbutane par une réaction d'époxydation de 2,3-diméthylbut-2'-ène par le *m*-CPBA dans le dichlorométhane. Cet époxyde très volatil a ensuite été mis à réagir avec le  $\alpha,\alpha'$ -dimercapto-*o*-xylène en milieu basique. Cependant de nombreux produits sont formés, et le  $\alpha,\alpha'$ -bis(3-mercapto-2,2',3,3'-méthyl-1-thiapropyl)-*o*-xylène n'a pas pu être ni détecté ni isolé.

**b) Le complexe<sup>20</sup> [Ni(tp added)]**

Devant les difficultés pour modifier le complexe [Ni(xbsms)], nous nous sommes intéressés à la synthèse du complexe [Ni(tp added)] (où H<sub>2</sub>tp added = 2,2',11,11'-tétraphényl-1,5,8,12-tétrathiadodécane) qui est substitué en α des thiolates terminaux par deux groupements phényles :

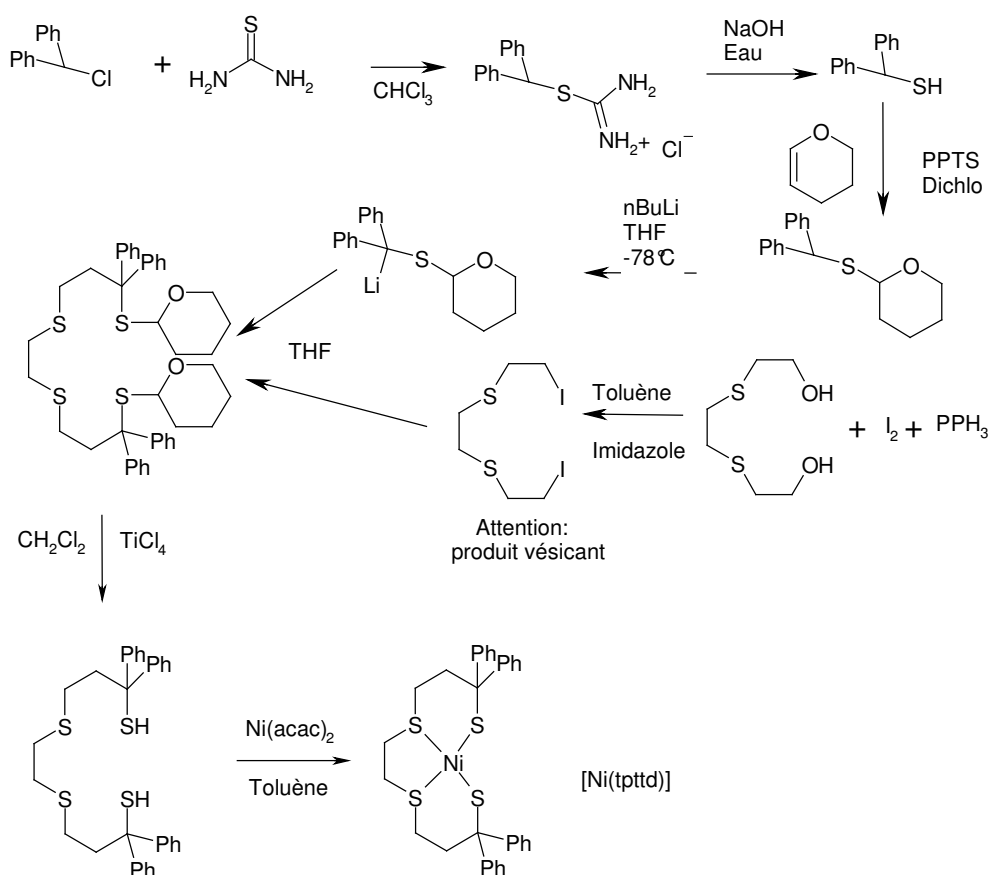


Fig. 16 : Schéma de la synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{tp added})]$

La synthèse convergente<sup>20</sup> du ligand décrite dans la littérature comprend au moins cinq étapes selon les réactifs utilisés. La synthèse du synthon 2-diphénylméthylthiotétrahydro-2*H*-pyrane commence par la formation du 2-diphénylméthanethiol en deux étapes en utilisant la thiourée. Ce thiol est ensuite protégé par le 3,4-dihydro-2*H*-pyrane. Le proton le plus acide de ce composé se trouve en  $\alpha$  du thiol et des phényles. Il peut être déprotoné par action du *n*-butyllithium. L'autre synthon est le 1,8-diiodoocta-3,6-dithia-ane<sup>a</sup> obtenu facilement par halogénéation de l'alcool par l'iode. La condensation de ces deux synthons est peu reproductible malgré son apparente simplicité. La déprotection du thiol par le chlorure de titane se fait avec de mauvais rendements et la réaction de complexation pose aussi problème. Nous n'avons pas réussi à isoler le complexe [Ni(dpttd)] pur en quantités suffisantes pour entamer des réactions de complexation avec d'autres complexes métalliques.

### c) Le complexe<sup>27</sup> [Ni(emi)]<sup>2-</sup>

Le complexe [Ni(emi)]<sup>2-</sup> (où H<sub>4</sub>emi= *N,N'*-éthylène-bis(2-thioisobutyramide)) est un complexe de nickel (+II), plan-carré, dans lequel l'atome de nickel est coordiné par deux thiolates terminaux et deux atomes d'azote d'amidures (cf Fig. 17). Même si ce complexe ne possède pas que des coordinats soufrés autour du nickel, il nous a paru intéressant de l'utiliser car le ligand apporte autant de charges négatives que les quatre cystéinates du site actif des hydrogénases contre deux pour le (xbsms)<sup>2-</sup>.

Plusieurs complexes de nickel dont le ligand tétradentate possédant deux fonctions thiolates et deux amidures ont été décrits. Parmi eux, le complexe [Ni(emi)]<sup>2-</sup> est celui qui possède la vague d'oxydation Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> la plus basse. Elle est réversible à -0,42V (vs ESC) ce qui est assez proche de la vague d'oxydation Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> du site actif des hydrogénases [NiFe] (pour *D.gigas*, Ni-C, E<sub>1/2</sub>=-0,60V (vs ESC)). C'est le potentiel le plus bas décrit dans la littérature pour un complexe de nickel possédant un ligand tétradentate dans un environnement soufré. Le potentiel le plus bas pour un complexe de nickel dans un environnement contenant au moins deux coordinats soufrés est le [Ni(ndt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (cf Fig. 2), pour lequel la vague d'oxydation Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> est à -0,76V (vs ESC). Par conséquent, le [Ni(emi)]<sup>2-</sup> est facilement oxydable et doit être manipulé avec précaution. D'autre part, les carbones en  $\alpha$  des thiolates terminaux sont substitués par des groupements méthyles lui conférant une réversibilité électrochimique.

---

<sup>a</sup> Attention, ce composé est un vésicant puissant, voir partie expérimentale

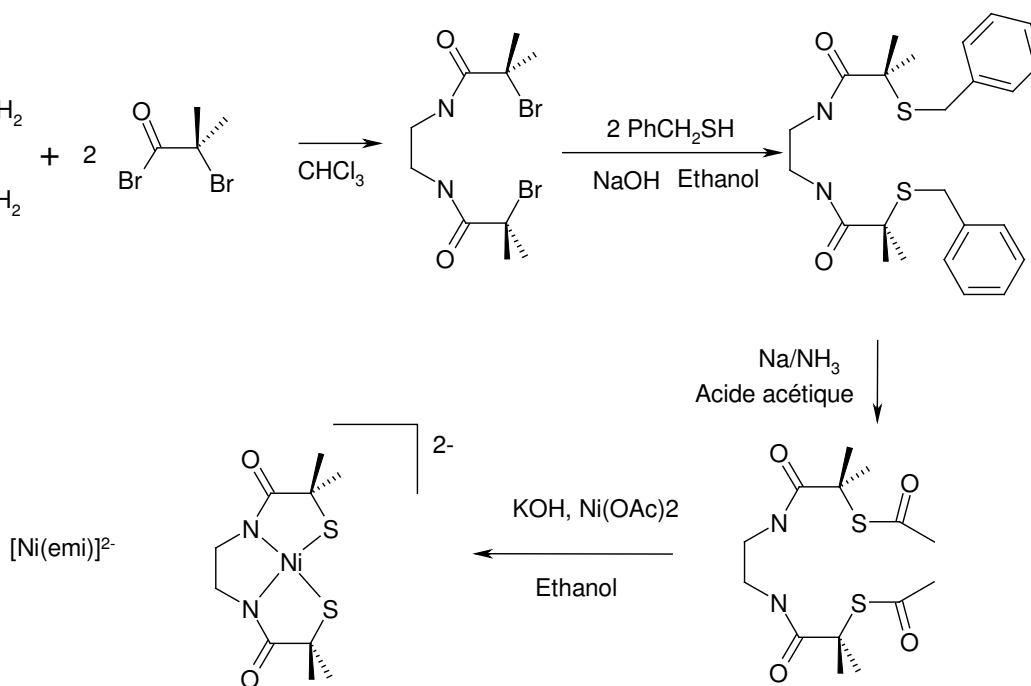


Fig. 17 : Schéma de la synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ .

Sa synthèse comporte quatre étapes. La première étape est la double condensation du bromure de 2-bromoisobutyryle sur l'éthylènediamine. La thiourée ne réagit pas avec un bromure d'alkyle tertiaire. La fonction thiol est donc introduite par substitution du bromure par le phénylméthanethiolate. Une réduction de Birch à reflux de l'ammoniac liquide permet de remplacer le groupement benzyle masquant le thiol qui est protégé in situ par acétylation. Ce dernier est facilement déplacé par une base forte. La complexation d'un sel de nickel (II) se fait au cours de cette étape de déprotection. Le rendement global (14,5%) est assez faible. L'isolement du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  proprement dit (dernière étape) se fait par cristallisation et explique la faiblesse du rendement de cette étape (<34%).

### C) Complexes binucléaires nickel-fer et nickel-ruthénium

#### 1) Les complexes de fer ou de ruthénium à ligands labiles

L'objectif est de concevoir des motifs  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$  où les deux thiolates sont pontants entre les métaux. La stratégie de synthèse de ces composés réside dans la réactivité de complexes de nickel possédant des fonctions métal-thiolates qui peuvent coordonner un second complexe métallique. Les deux complexes de nickel utilisés dans la suite de ces travaux sont les complexes  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  et  $[\text{Ni}(\text{xsms})]$ . Le second complexe métallique doit posséder des ligands labiles, suffisamment faciles à substituer. Les deux ligands labiles doivent être en configuration *cis*, sans quoi le second métal ne formerait qu'un seul pont ( $\mu\text{-S}$ ) ou des polymères du type  $[\text{Ni}(\mu\text{-S})\text{MLn}]_n$ .<sup>34 et 35</sup> S'il y a



trop de positions labiles, deux ou trois<sup>36</sup> complexes de nickel peuvent réagir avec un seul autre métal. Lors de la réaction entre les deux complexes métalliques, il faut aussi veiller à la bonne stœchiométrie des réactifs, voire à introduire le complexe de nickel progressivement pour éviter la formation de multimères.

La plupart des complexes fer-carbonyles a été testée pour former des espèces hétérobimétalliques nickel-fer-carbonyle (cf chapitre 1). Ces études ont montré que les produits obtenus n'étaient pas toujours ceux attendus et qu'il était difficile d'avoir plusieurs ligands monodentates différents autour du fer. En 2003, (au début de ces travaux) deux complexes de fer intéressants n'avaient pas été étudiés :  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$  et un troisième très partiellement:  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{thf})]^+$ . La réactivité de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$  a été illustrée par Bouwman et al. avec le  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  en novembre 2003, au début de ces travaux de doctorat. Nous avons donc étudié la réactivité des deux autres.

Devant la difficulté des réactions entre le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et des complexes de fer, nous avons développé des complexes hétérobimétalliques nickel-ruthénium. Le nickel semblant jouer un grand rôle dans le mécanisme d'activation de l'hydrogène au sein du site actif des hydrogénases [NiFe] (cf chapitre 1) et la chimie des complexes de nickel étant assez bien maîtrisée, nous avons conservé cette entité. Au sein du site actif des hydrogénases [NiFe], le motif fer-cyano-carbonyle qui ne semble pas subir de changements redox au cours des réactions, pourrait seulement jouer un rôle de modulation de la richesse électronique du nickel.<sup>37</sup> En vue de mimer l'activité de ces enzymes, il semble donc possible de remplacer cette entité par une autre entité métallique suffisamment proche pour jouer le même rôle. C'est pourquoi nous avons utilisé des complexes de ruthénium. En effet le ruthénium est isoélectronique au fer. De plus de nombreux complexes de ruthénium sont connus et leur réactivité est moins versatile que celle des complexes organométalliques de fer.

D'autres auteurs pensent que comme le site actif des hydrogénases à fer n'est composé que de motifs fer-cyano-carbonyles, la présence de cette entité n'est pas innocente au sein du site actif des hydrogénases [NiFe]. C'est pourquoi nous avons utilisé des complexes de ruthénium pouvant former ou servir de précurseurs à la formation d'hydrures et de catalyseurs d'hydrogénation comme les complexes décrits Fig. 18 et  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ .

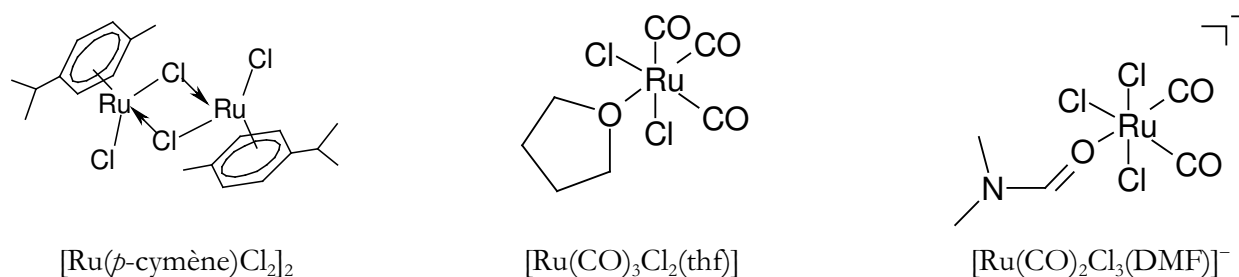


Fig. 18 : Complexes de ruthénium utilisés dans ces travaux

Ces complexes possèdent un troisième site labile afin qu'une position réactive soit encore disponible après coordination du complexe de nickel. Les précurseurs que nous avons utilisés sont actifs en hydrogénation, en formation d'hydrure, ou servent de précurseurs à la synthèse de tels composés. Par exemple, le complexe **1** (cf Fig. 19) est synthétisé à partir du  $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$  et catalyse l'hydrogénation asymétrique de cétone avec des taux de conversion supérieur à 99% (=200 TON dans les conditions décrites, à 80°C en 1 heure).<sup>38</sup> Le mécanisme fait intervenir un hydrure.

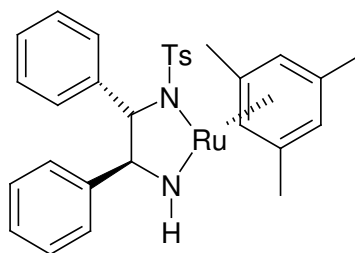


Fig 1

Fig. 19 : Complexe (R)-RuCl[(1S,2S)-*p*-TsNCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>](mésitylène) =  
Complexe **1**

Le complexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  catalyse l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en acide formique (400 TON en moins de 20 minutes à 80°C dans l'eau).<sup>39</sup>

## 2) Réactions entre le [Ni(xbsms)] et des complexes de fer

### a) Réaction avec $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{THF})]^+$

#### i. Contexte bibliographique

La chimie des complexes organométalliques du type fer(II)-cyclopentadiényle est assez développée car ce ligand apporte une charge négative et stabilise donc préférentiellement cet état d'oxydation. Les ligands les plus utilisés sont les anions cyclopentadiényle noté Cp<sup>-</sup> et 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle noté Cp\*<sup>-</sup>. Ces ligands ont généralement une haptacité élevée (cinq) et apportent 6 électrons. Ils sont relativement difficiles à substituer, les complexes obtenus sont donc relativement stables. Ils sont aussi assez encombrants, favorisant la coordination de

ligands de faible taille. De plus, ils sont capables de stabiliser des hydrures comme dans les complexes  $[\text{FeHCp}(\text{CO})_2]$  et  $[\text{FeH}_2\text{Cp}((i\text{-Pr})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(i\text{-Pr})_2)_2]$ .<sup>40</sup>

En 2003, la réaction entre un complexe de nickel et  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{thf})]^+$  a été abordée par deux équipes sans faire l'objet de publications de recherche. L'existence du composé **2** (cf Fig. 20) est mentionnée sur le site Internet<sup>41</sup> et dans un article de revue<sup>42</sup> de Thomas B. Rauchfuss sans plus de précisions.

Le composé **3** (cf Fig. 21) était décrit dans une revue.<sup>43</sup> Seuls quelques paramètres structuraux et les deux réactifs utilisés pour l'obtenir étaient mentionnés. Il n'y avait pas d'autres caractérisations ni de mode opératoire pour sa synthèse.

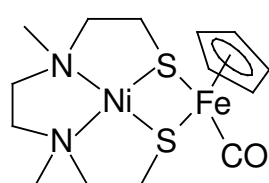


Fig. 20 : Complexe **2**

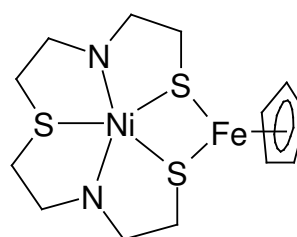


Fig. 21 : Complexe **3**  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Fe}(\text{Cp})]^+$

Ces composés possèdent des sites de coordination vacants ou labiles sur le fer et sont donc susceptibles d'avoir une réactivité intéressante. L'intérêt de tels composés et les données parcellaires de la littérature nous ont incité à nous intéresser à la synthèse du motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}\}$  via la réaction entre les complexes  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{thf})](\text{BF}_4)$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ .

## ii. Synthèse et caractérisation

Cette réaction se fait de façon quantitative dans le dichlorométhane à température ambiante en moins de cinq minutes. Après évaporation, extraction au THF et précipitation à l'éther, un solide rouge est isolé par filtration avec un rendement de 82%.

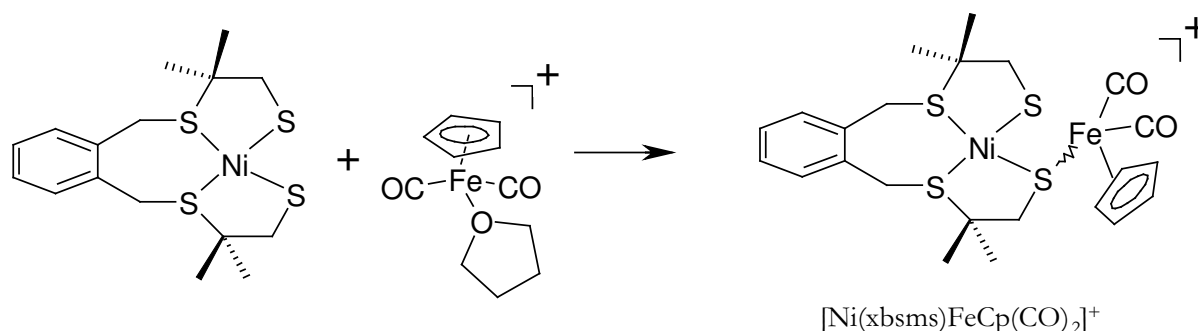


Fig. 22 : Synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$

En spectrométrie infrarouge, on observe deux bandes carbonyles d'égale intensité à  $\nu_{\text{CO}} = 2053$  et  $2006 \text{ cm}^{-1}$  différentes de celles du complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{thf})](\text{BF}_4)$  alors qu'un seul composé est présent en solution d'après des chromatographies sur couche mince. La spectrométrie de masse confirme la formation du cation  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$  à  $m/z = 579$  ainsi que le pic correspondant à la perte de deux carbonyles à  $m/z = 523$ . Le tétrahydrofurane lié au fer du complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{thf})](\text{BF}_4)$  a été remplacé par un des thiolates du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ . On n'a donc qu'un seul thiolate pontant les deux métaux. L'interprétation des signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé confirme la coordination d'un seul soufre au complexe de fer et qu'un seul complexe de fer est lié au complexe de nickel.

En laissant le milieu réactionnel sous agitation, le produit précédent se décompose en quelques jours. Cette dégradation est accélérée par voie thermique et par l'ajout de l'oxyde d'amine  $\text{Me}_3\text{NO}$  qui est un abstracteur de CO. En spectrométrie infrarouge, on observe la disparition progressive des deux bandes carbonyles ( $\nu_{\text{CO}} = 2053$  et  $2006 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'apparition d'une nouvelle bande carbonyle ( $\nu_{\text{CO}} = 1939 \text{ cm}^{-1}$ ). Cependant cette bande disparaît aussi progressivement (cf Fig. 23). Un nouveau composé qui ne possède pas de ligands carbonyles se forme. La disparition du second CO est trop rapide pour que l'on puisse isoler le produit monocarbonylé. De plus, le produit totalement décarbonylé est instable et nous n'avons pas réussi à isoler le produit final de la réaction. Cette instabilité peut être due à l'insaturation du fer (II) qui ne possède que 16 électrons dans cette espèce en l'absence d'autres ligands disponibles dans le milieu.

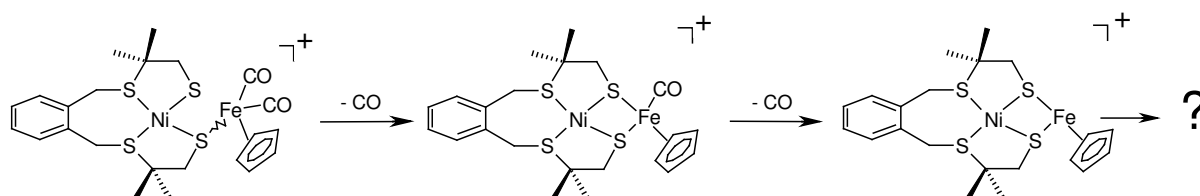


Fig. 23 : Schéma probable de dégradation du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$

Cette espèce à 16 électrons peut être très intéressante car elle pourrait réagir facilement avec l'hydrogène. Elle possède en effet un site de coordination vacant. Afin de piéger cette espèce, nous avons effectué cette synthèse en milieu plus coordinant en utilisant l'acétonitrile comme solvant. Nous avons aussi placé le milieu sous 2 bars de monoxyde de carbone afin de défavoriser la décooordination des carbonyles et stabiliser le composé monocarbonylé. Ces deux approches n'ont pas permis d'empêcher la dégradation du complexe initial. L'ajout dans le milieu d'autres ligands comme la triphénylphosphine ou la pyridine rompt la liaison fer-soufre pour conduire aux complexes  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$  et probablement à  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{py})]^+$ . L'utilisation du *ter*-

butyisonitrile conduit à la formation d'un composé monocarbonylé ( $\nu_{\text{CO}} = 2023 \text{ cm}^{-1}$  dans le dichlorométhane) de nature inconnue. Cette valeur est en effet trop faible pour être celle d'un ligand isonitrile coordonné ou non. Des ligands du fer plus forts que l'acétonitrile mais plus faibles que la pyridine et la triphénylphosphine doivent être testés comme par exemple la triéthylamine, l'ammoniac et les halogénures.

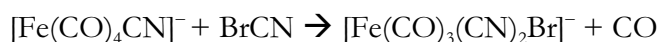
## b) Réaction avec $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$

### i. Introduction

La principale difficulté d'élaboration d'un bon modèle structural du site actif des hydrogénases [NiFe] est la synthèse du motif  $\{\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2(\text{RS})_2\}$ . Une première solution<sup>44</sup> a été apportée par la synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{CR}-\text{S},\text{S})]^-$  (cf Fig. 24). L'intermédiaire clé de cette synthèse est le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$  qui possède deux ligands labiles *vis à vis* l'un de l'autre : le bromure et un carbonyle. Ce composé est obtenu en deux étapes : le fer pentacarbonyle est cyané en présence d'un excès de cyanure pour former le complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]^-$ .



L'addition oxydante du bromure de cyanogène dans le THF sur le fer (0) conduit au composé  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{Br}]^-$  :



Ce complexe de fer (+II) peut alors réagir avec le diéthylthiocarbamate de sodium dans le THF à 50°C :

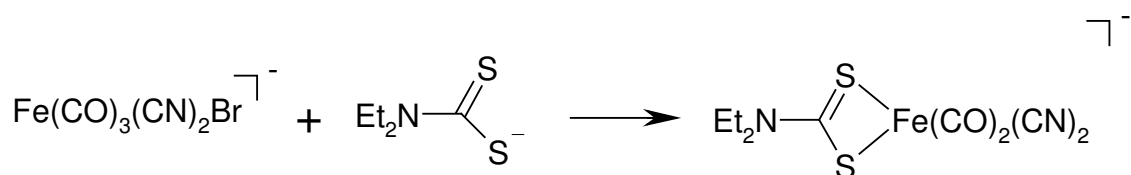


Fig. 24 : Synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2-\text{S},\text{S})]^-$ .

### ii. Résultats

La synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]^-$  est décrite selon quatre modes opératoires qui ont des rendements assez différents<sup>45</sup>. Nous avons dans un premier temps optimisé le mode opératoire le plus efficace<sup>45ii)</sup> qui consiste à introduire deux équivalents de cyanures pour un équivalent de fer pentacarbonyle et de chauffer sous agitation à 60°C pendant 24h dans le méthanol dans un tube de Schlenk. Pendant les premières heures, le tube de Schlenk est ouvert régulièrement afin de libérer la surpression de monoxyde de carbone. Après filtration, le filtrat est évaporé, puis extrait à l'acétonitrile. Un équivalent de [PPN]Cl est alors ajouté. Un précipité de KCl apparaît, le filtrat

est séparé par filtration et le solvant évaporé. Les rendements en  $[\text{PPN}][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})]$  varient entre 30 et 58 %.

L'utilisation du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$  avec le  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  semblait prometteuse. Dans le dichlorométhane, à température ambiante, il ne se passe rien. Le milieu réactionnel est donc chauffé à 38°C pendant 20h. Le milieu passe alors du brun foncé au rouge et le suivi par CCM permet d'identifier l'apparition de nouveaux produits dont un rouge. Le milieu est filtré sur silice grâce à un dispositif Schlenk et 10 mg d'un produit rouge ont pu être isolés. En spectroscopie de masse (FAB matrice NBA), on peut observer un pic correspondant à  $([\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_2] - 2 \text{HCN})^+$ . Le spectre RMN montre une forte rigidité probablement imposée par la présence du complexe de fer. Les protons en  $\alpha$  des thiolates supposés pontants sont différenciés.

Néanmoins, cette première expérience a été réalisée sur de très petites quantités ne permettant pas toutes les analyses nécessaires notamment par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire. La réaction a été relancée de nombreuses fois, dans les mêmes conditions puis en les changeant. On observe toujours le changement de coloration et la présence de la tache rouge en CCM (éluant : THF/pentane : 3/1 ;  $R_f = 0,3$ ) correspondant au produit recherché. L'étape clef de la purification est le passage sur silice. En dépit des différentes méthodes utilisés (colonnes de gel de silice en dispositif Schlenk, en boîte à gant...), elles n'ont pas permis d'isoler de nouveau le composé désiré. C'est pourquoi, malgré le premier résultat très encourageant, cette voie de synthèse d'un modèle atomique complet a été abandonnée.

### 3) Modèles nickel-ruthénium

Les complexes binucléaires contenant le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$  sont peu nombreux et ont fait l'objet d'une seule publication (cf Fig. 25).<sup>42</sup> Les mieux caractérisés contiennent l'entité  $\{\text{RuCp}^*\}$  et ont une réactivité à l'égard de ligands  $\pi$  accepteurs comme  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}$  mais pas avec l'hydrogène.

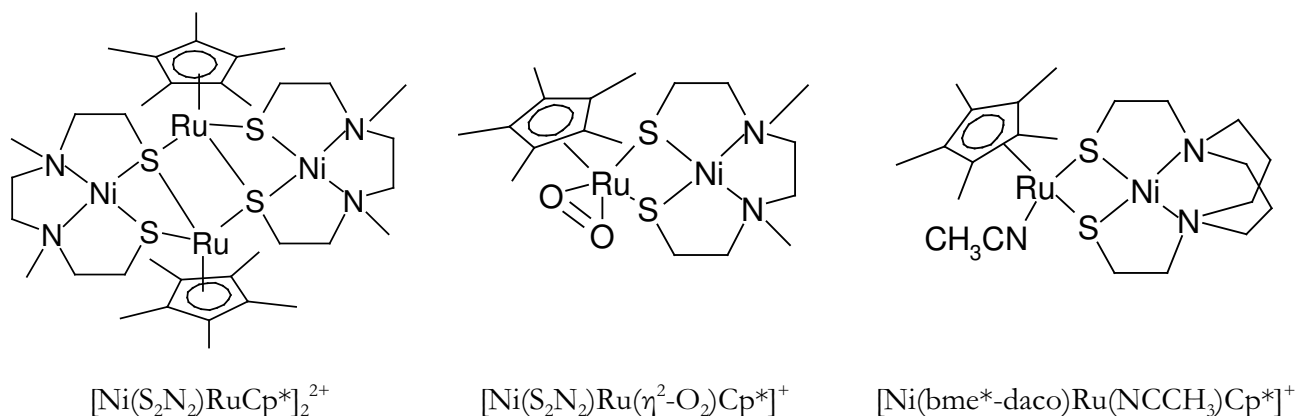


Fig. 25 : Complexes bimétalliques<sup>42</sup>  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$

Deux autres complexes dérivés du complexe  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2)]$  contiennent une entité ruthénium-arène. Les arènes utilisés sont le *p*-cymène et le pentaméthylcyclopentadiène. Ils permettent de former les complexes dont les formules supposées sont  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2)\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2)\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}]^+$ . Ils n'ont cependant pas été caractérisés par diffraction des rayons X. Les études de réactivité de ces composés sont extrêmement réduites. Le complexe  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2)\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  est décrit comme « thermiquement et chimiquement robuste » et aucune description ne concerne le complexe  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2)\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}]^+$ .

### a) Synthèse des complexes précurseurs de ruthénium

Les synthèses des complexes  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$ <sup>46</sup> et  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{thf})]_2$ <sup>47</sup> ne posent pas de problèmes particuliers. La formation et l'isolement du complexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  est en revanche assez aléatoire.<sup>48</sup> Il est préparé à partir de chlorure de ruthénium (III) hydraté ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Or celui-ci existe sous deux formes<sup>49</sup>  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\alpha$  n'étant pas soluble dans l'éthanol. Il semblerait qu'une seule de ces deux formes permette la formation du complexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  dans le mode opératoire utilisé. Les fournisseurs<sup>b</sup> ne connaissent pas la proportion de chacune de deux formes. Un lavage du chlorure de ruthénium (III) par l'éthanol ne résout pourtant pas entièrement le problème. Le principal problème réside dans la formation d'un second complexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^-$  difficilement séparable de  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ . Le complexe tricarbonyle se forme après le dicarbonyle. Si la réaction est prolongée trop longtemps, on ne forme que le tricarbonyle. Il faut donc arrêter la réaction<sup>48 iv)</sup> juste après le changement de coloration du rouge très intense au jaune clair indiquant la disparition du chlorure de ruthénium (III). Si une des deux formes de chlorure de ruthénium (III) ne réagit pas ou plus lentement qu'une autre, le changement de coloration sera retardé. On obtient alors un mélange des complexes tri- et di-carbonyle. C'est ce mélange aux proportions variables de  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  qui est utilisé par la suite, nécessitant une étape de purification ultérieure.

Pour contourner ce problème, la synthèse d'un autre complexe ruthénium dicarbonyle a été menée. Il s'agit du complexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_3(\text{DMF})]^-$  qui possède le même synthon réactif  $\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\}$  que  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ , vis-à-vis des complexes de nickel utilisés. Cette synthèse permet d'isoler un produit propre de façon parfaitement reproductible. Cependant la purification nécessite l'utilisation du bis(triphenylphosphoranylidène)ammonium ( $[\text{PPN}]^+$ ). Or le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  est isolé sous la forme d'un sel de tétraéthylammonium  $[(\text{Et})_4\text{N}]^+$ . La réaction entre ces deux composés conduit donc à un mélange de cations gênant.

---

<sup>b</sup> Strem et Acros

Trois composés du type  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$  ont été synthétisés à partir de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ . Deux complexes hétérobimétalliques nickel-ruthénium ont été obtenus à partir de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ . Ils sont très sensibles à l'oxygène et nécessitent de grandes précautions de manipulation.

### b) $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$

#### i. Synthèse et purification

La réaction entre  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  s'effectue dans l'éthanol afin de bien solubiliser le complexe de ruthénium (cf Fig. 26). Lorsque tous les réactifs sont dissous, la réaction est terminée. Cela varie entre cinq et trente minutes selon la nature de l'échantillon. Une purification sur colonne de gel de silice en atmosphère inerte permet de séparer ce complexe du produit secondaire  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  formé par réaction entre le  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^-$  (ce dernier contaminant le précurseur  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ ). Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  est isolé sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 93%. Ce composé est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrahydrofurane, le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile et le diméthylformamide. Il est en revanche très peu soluble dans l'eau, l'éther, le pentane et le toluène. Ce composé est sensible à l'oxygène en solution.

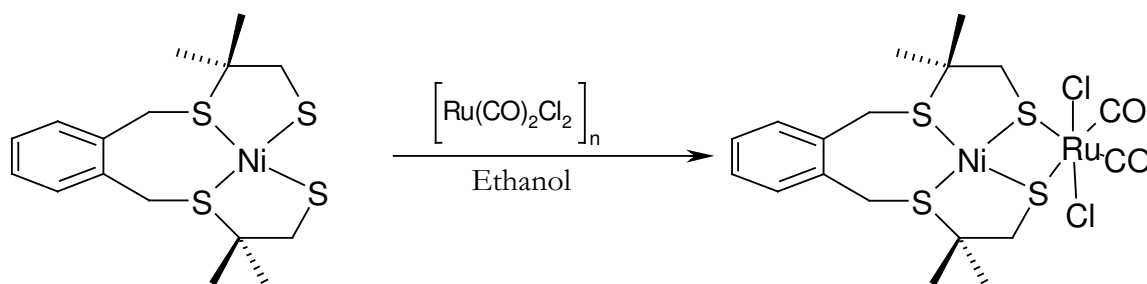


Fig. 26 : Synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$

#### ii. Caractérisation:

Le spectre infrarouge de ce composé présente deux bandes carbonyles caractéristiques d'égale intensité. Elles correspondent aux vibrations symétriques et antisymétriques des triples liaisons  $\text{C}\equiv\text{O}$  du motif  $\{\text{cis-Ru}(\text{CO})_2\}$ . Dans le dichlorométhane, elles apparaissent à 2053 et 1990  $\text{cm}^{-1}$ . A titre de comparaison, les bandes carbonyles de  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  (faiblement soluble) dans le dichlorométhane se situent à 2075 et 2019  $\text{cm}^{-1}$ .

Ce composé est rouge à l'état solide et en solution dans les solvants utilisés<sup>c</sup>. Sa caractérisation par spectroscopie UV-visible met en évidence ses bandes d'absorption dans le dichlorométhane à

<sup>c</sup> Dichlorométhane, acétonitrile, chloroforme, diméthylformamide, acétone, éthanol, méthanol, tétrahydrofurane



537 nm ( $\epsilon=252 \text{ mol}^{-1}.\text{l. cm}^{-1}$ ) et plusieurs épaulements intenses vers 420-430 nm, 380 nm et 350 nm compatibles avec une structure plan-carrée autour du nickel.

Des cristaux utilisables en spectroscopie par diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution de chloroforme/pentane à 4°C. Ils présentent la composition  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2].2\text{CHCl}_3$ . Au sein de cette structure (cf Fig. 27), l'atome de nickel est dans un environnement plan-carré formé par les quatre atomes de soufre. Les distances nickel-soufre sont de 2,1864 (11) Å et 2,1886 (11) Å pour les thiolates pontants les deux métaux et de 2,2118 (11) Å et 2,2134 (11) Å pour les deux autres. Le ruthénium est coordonné par deux thiolates pontants. Il est dans un environnement octaédrique distordu. En effet, les thiolates pontants et les deux métaux forment un cycle à quatre atomes fortement contraint. L'angle S1-Ru-S4 est de 72,82 (3)°. Les deux ligands carbonyles sont en *cis* l'un de l'autre. Les ligands chlorures sont donc en *trans*. Un de ces chlorures (Cl1) pointe au dessus du nickel sans être en interaction, la distance nickel-chlore étant de 3,15 Å. Le cycle aromatique du ligand est quasiment parallèle au plan formé par les quatre atomes de soufre. Ce cycle est du même côté que le ruthénium par rapport au plan-carré du nickel. La structure globale du composé est donc *cis*. Cela peut être expliqué par la présence des groupements méthyles axiaux du ligand {xbsms} qui induisent une répulsion stérique importante. Le cycle aromatique et le ruthénium sont donc en *trans* de ces méthyles. La distance entre les atomes de nickel et de ruthénium est de 3,192 Å. Les plans S1-Ni-S4 et S1-Ru-S4 forment un angle diédrique de 124,4°.

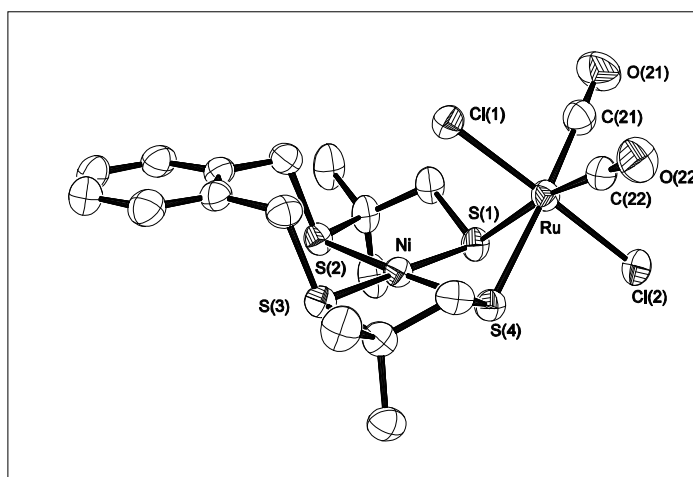


Fig. 27 : Structure de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2].2\text{CHCl}_3$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) de ce composé est assez remarquable (cf Fig. 28). En solution, à température ambiante, le plan de symétrie (Ni-Ru-Cl) est conservé.

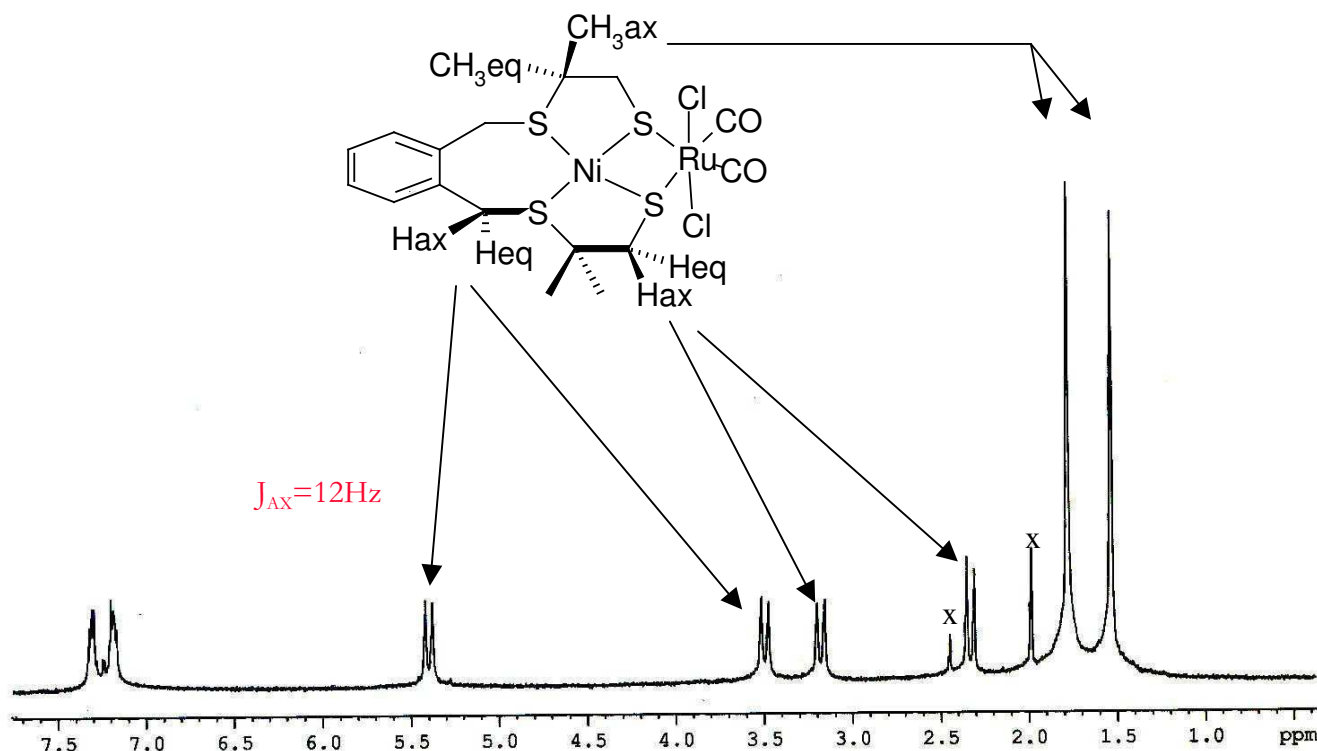


Fig. 28 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$

D'autre part, une grande rigidité est observable : tous les protons du ligand du nickel, à l'exception des aromatiques sont nettement différenciés. Ainsi, les protons benzyliques (axiaux et équatoriaux) présentent une différence de déplacement chimique de 1,72 ppm. Ils sont fortement couplés ( $J_{\text{AX}} = 12 \text{ Hz}$ , valeur typique d'un couplage  $^1\text{J}$ ).

Ce complexe présente donc deux faces hétérotopiques en solution. Une seule conformation est observée. Cette différenciation des deux faces du complexe n'existe pas pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ .

Il est probable qu'il s'agisse de la même conformation que celle obtenue par diffraction des rayons X, i.e. une conformation *cis* entre le cycle aromatique et le ruthénium. Des expériences de RMN 2D classique (COSY, HMBC, HMQC) ne permettent pas d'attribuer chaque pic. Nous avons alors mené des expériences de NOE (Non-Overhauser-Effect) afin de détecter des interactions longues distances entre les protons. Nous avons fait l'hypothèse qu'en solution la conformation *cis* obtenue à l'état solide était conservée. Cela permet de connaître les distances séparant chaque proton et donc de différencier les protons de chaque face. Ainsi les protons benzyliques équatoriaux sont plus proches des protons aromatiques que les protons benzyliques axiaux. En partant de cette observation à l'état solide, l'attribution de chaque pic du spectre RMN

$^1\text{H}$  est cohérente avec la configuration *cis*. Il ne semble pas y avoir de règle simple qui explique pourquoi tel proton de telle face est plus déblindé que son voisin porté par le même carbone. L'effet de l'environnement local prédomine par rapport à un éventuel « effet de face ».

Enfin, ce complexe n'est pas détectable car difficilement ionisable en spectrométrie de masse (ESI-MS). C'est le cas pour la plupart des dérivés neutres de  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ .

### c) $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{BF}_4$

#### i. Synthèses et purifications

La réaction entre  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et le dimère  $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$  dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte conduit en moins de cinq minutes au complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  (cf Fig. 29). Après passage sur colonne de gel de silice et évaporation du solvant, ce complexe est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 73%. L'espèce obtenue est ionique. Une partie de ce composé polaire reste fixé sur la colonne ce qui explique le rendement moyen. Ce composé est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrahydrofurane, le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile et le diméthylformamide. Il est en revanche très peu soluble dans l'eau, l'éther, le pentane et le toluène. Ce composé est sensible à l'oxygène en solution. Les cristaux obtenus du composé  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  ont été soit trop petits soit polycristallins et n'étaient donc pas utilisables en diffraction des rayons X. Le remplacement de l'ion chlorure par les anions  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{PF}_6^-$  a alors été entrepris afin d'obtenir des données cristallographiques. Un équivalent d' $\text{AgBF}_4$  réagit en trente minutes avec  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  dans le dichlorométhane pour former  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{BF}_4$  qui est séparé du précipité de  $\text{AgCl}$  par filtration.

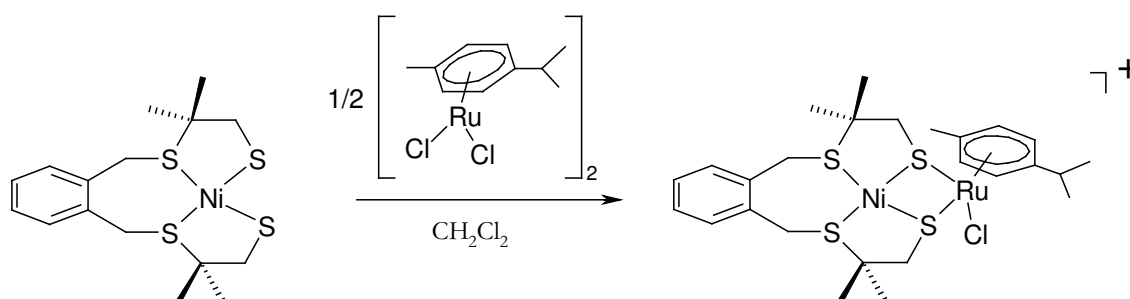


Fig. 29 : Synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$

## ii. Caractérisations:

Des cristaux de qualité suffisante pour un enregistrement cristallographique ont pu être obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{BF}_4$  à partir de solutions dans un mélange dichlorométhane/pentane à 4°C.

La structure de ce composé est assez proche de celle du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (cf Fig. 30). L'atome de nickel est dans un environnement plan-carré formé par les quatre atomes de soufre. Le cycle aromatique (parallèle au plan précédent) est en *cis* par rapport au ruthénium pour les mêmes raisons que pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ .

Les atomes de nickel et de ruthénium pontés par deux atomes de soufre sont distants de 3,288 Å. Le ligand chlorure pointe au dessus du nickel sans être en interaction, la distance nickel-chlore étant de 3,20 Å. Les distances nickel-soufre sont de 2,1692 (15) Å et 2,1858 (14) Å pour les thiolates pontants les deux métaux et de 2,2112 (16) Å et 2,2192 (15) Å pour les deux autres. Le ruthénium est coordonné par deux thiolates pontants, un chlorure et six carbones du cycle aromatique. Les thiolates pontants et les deux métaux forment un cycle à quatre atomes fortement contraint, l'angle S1-Ru-S4 étant de 71,10 (5)°. Les plans S1-Ni-S4 et S1-Ru-S4 forment un angle diédrique de 129,8°.

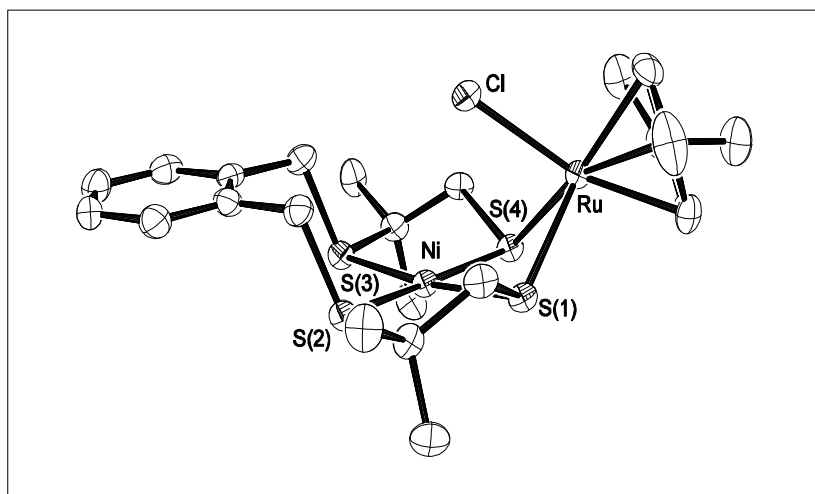


Fig. 30 : Structure de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{BF}_4$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ces deux composés à température ambiante, dans  $\text{CDCl}_3$  possède des pics larges avec des signaux paramagnétiques autour de 14, 18 et 20 ppm. Dans le méthanol- $\text{d}^4$ , en revanche, les signaux sont fins et bien résolus (cf Fig. 31). De la même manière que pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , le plan de symétrie (Ni-Ru-Cl) est conservé et deux faces sont hétérotopiques. On retrouve la même valeur de couplage  $^1J_{\text{AX}}=12$  Hz entre les protons axiaux et

équatoriaux. Les différences de déplacement chimique entre les protons axiaux et équatoriaux du ligand xbsms portés par le même carbone sont plus faibles que pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  :  $\Delta\delta=1,46$  ppm pour les protons benzyliques et  $\Delta\delta= 0,52$  ppm pour les protons en  $\alpha$  des thiolates pontants. Des expériences 2D (COSY, HMBC, HMQC) et expériences NOE ont permis d'identifier chaque pic. Les attributions sont très similaires à celles du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et les valeurs des déplacements chimiques ne s'expliquent que par l'environnement particulier de chaque proton.

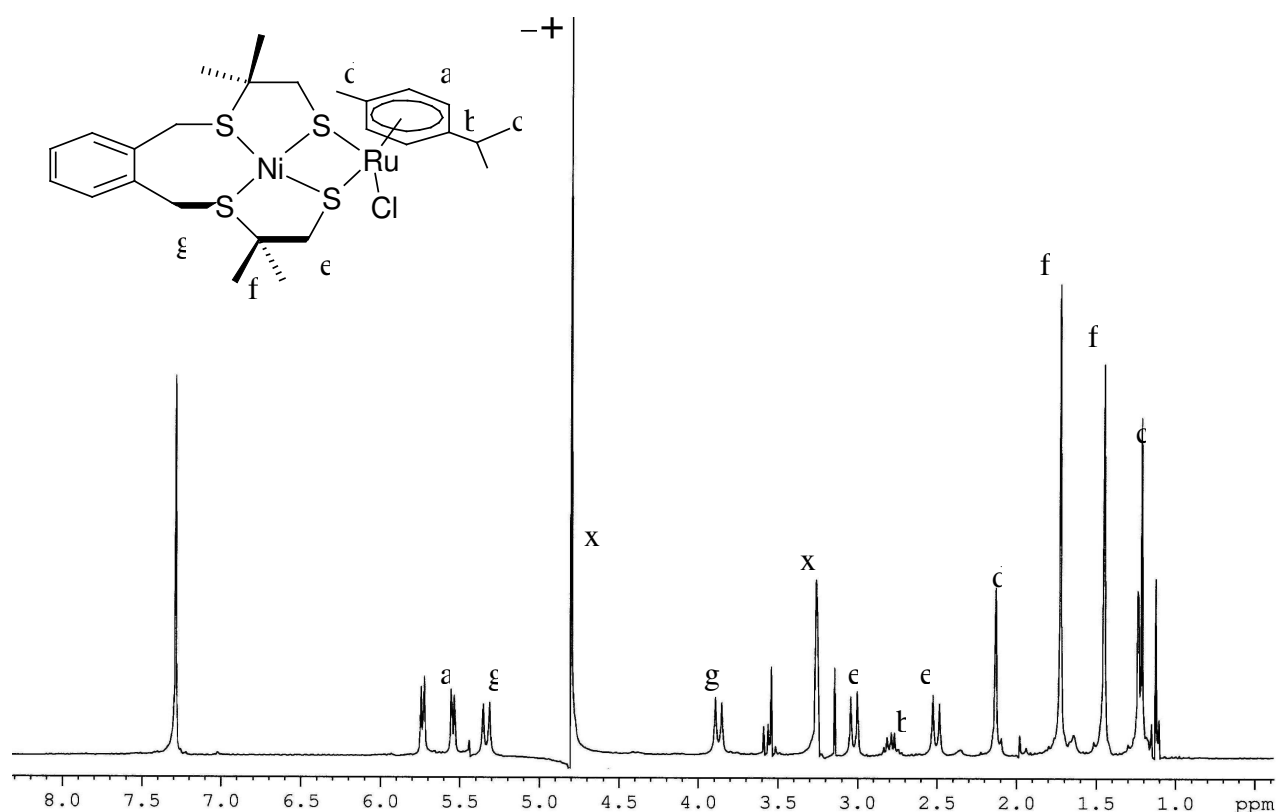


Fig. 31 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) du sel  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{CH}_3\text{OH}$

Le spectre UV-visible dans le dichlorométhane présente une bande d'absorption caractéristique à 453 nm ( $\epsilon = 706 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) compatible avec une structure plan-carrée autour du nickel. Deux autres bandes sont présentes à 337 nm et vers 250 nm. Ce composé ionique a pu être caractérisé en spectrométrie de masse  $m/z = 675$  (100%) ( $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ ) avec les bonnes répartitions isotopiques. C'est le seul produit détecté.

### d) [NiCl(xbsms)Ru(CO)<sub>3</sub>Cl]

#### i. Synthèse et purification

La réaction des complexes [Ni(xbsms)] et [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)] dans le chloroforme et sous atmosphère inerte provoque l'apparition immédiate d'une couleur rouge (cf Fig. 32). Un suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge montre qu'après cinq minutes, il ne reste plus de [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)]. Le milieu est alors évaporé afin d'enlever les traces de THF, redissout dans du chloroforme et du pentane est ajouté. Un précipité rouge se forme. La solution est filtrée.

Au cours des sept premières synthèses effectuées, ce filtrat était vert. Des cristaux verts ont été obtenus à partir de cette solution (avec des rendements maximaux de 10%).

Ce composé est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme. Il est insoluble dans le pentane. Dans le DMF et l'acétonitrile, il est instable et devient immédiatement rouge. A l'état cristallin, il est peu sensible à l'oxygène : pas de dégradation après plus d'un an à température ambiante.

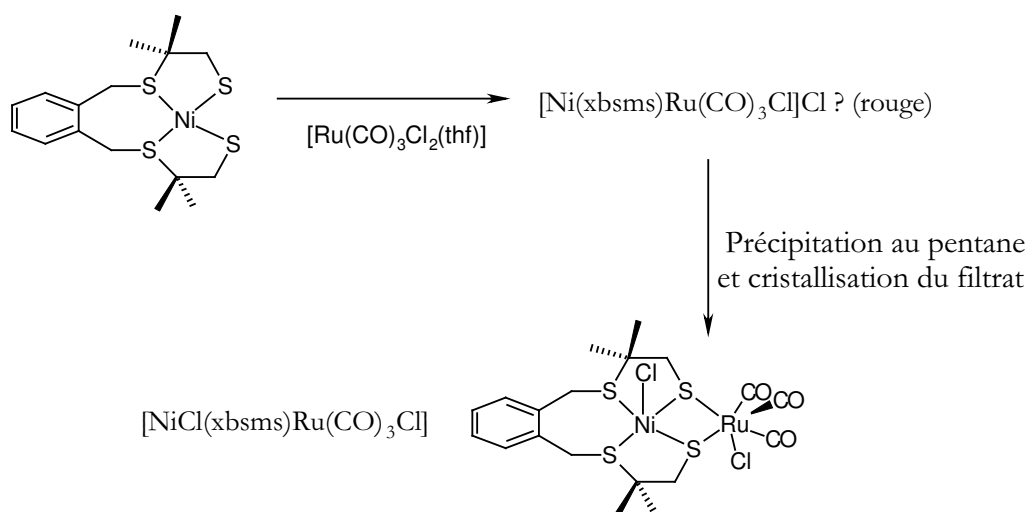
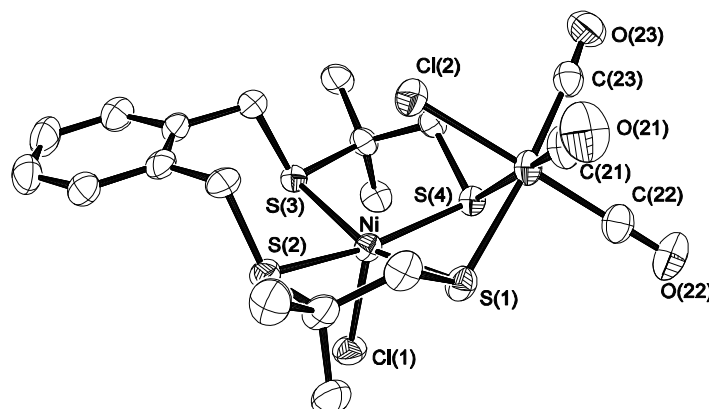


Fig. 32 : Synthèse de [NiCl(xbsms)Ru(CO)<sub>3</sub>Cl] et Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>3</sub>Cl]Cl ?

#### ii. Caractérisations:

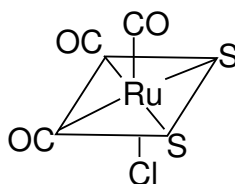
Sa structure a été résolue par diffraction des rayons X (cf Fig. 33). Elle confirme la présence du double pont thiolate entre les deux métaux (distants de 3,316 Å). La principale différence avec les deux structures précédentes réside dans le fait qu'un atome de chlore est lié au nickel ( $d_{\text{Ni-Cl}} = 2,3141(13)$  Å). Ce dernier est dans un environnement pyramide à base carrée formée par le plan des quatre atomes de soufre. Le cinquième sommet de cette pyramide est un atome de chlore. La liaison chlore-nickel est perpendiculaire au plan des soufres et en *trans* par rapport au ruthénium. Le nickel est en dehors du plan des soufres. Le cycle aromatique (parallèle au plan formé par les quatre atomes de soufre) est en *cis* par rapport au ruthénium pour les mêmes raisons que pour [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

Fig. 33 : Structure de  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ 

L'atome de chlore lié au ruthénium pointe au dessus du nickel sans être en interaction, la distance nickel-chlore étant de 3,316 Å. Les distances nickel-soufre sont de 2,3520 (12) Å et 2,3681 (12) Å pour les thiolates pontants les deux métaux et de 2,4108 (12) Å et 2,4259 (13) Å pour les deux autres. Le ruthénium est coordonné par deux thiolates pontants, un chlorure et trois ligands carbonyle. Les thiolates pontants et les deux métaux forment un cycle à quatre atomes fortement contraint, l'angle S1-Ru-S4 étant de 79,82 (4)°. Les plans S1-Ni-S4 et S1-Ru-S4 forment un angle diédrique de 131,5°.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de ce composé a été enregistré. Il présente un fort paramagnétisme. Tous les pics sont larges et s'étalent de 0 à 156 ppm. Ils n'ont pas pu être attribués. Nous n'avons pas obtenu de quantités suffisantes de  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  pour effectuer des mesures de magnétisme. Comme cela était attendu, la RPE en bande X ne nous a pas permis de déceler de spin  $1/2$ . En effet, l'état bas spin du nickel dans ce complexe correspond à  $S=0$  et l'état haut spin à  $S=1$ .

Ce composé possède des fréquences de vibration des bandes carbonyles dans le dichlorométhane, à 2124  $\text{cm}^{-1}$  (bande fine) et à 2051  $\text{cm}^{-1}$  (plus large et plus intense). Sous forme solide dans KBr, trois bandes carbonyles, fines et fortes, sont observées à 2118, 2056 et 2046  $\text{cm}^{-1}$ . Cela est bien en accord avec une stéréochimie faciale en symétrie  $C_3$  autour du ruthénium<sup>50</sup>, c'est-à-dire qu'aucun des trois ligands carbonyle n'est en *trans* d'un autre :

Fig. 34 : Symétrie *fac*- du ruthénium dans le complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$

En spectrométrie de masse, un seul massif isotopique est observé à  $m/z=625$  (100%) correspondant à l'entité à  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$ , signe qu'un des ligand chlorure (probablement celui lié au nickel) est labile.

Le spectre UV-visible de ce complexe vert à l'état solide présente dans le dichlorométhane, une bande caractéristique à 676 nm.

### e) $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$

#### i. Synthèse et purification

La réaction entre  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})]$  et le polymère  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  est quasiment instantanée (cf Fig. 35). La solution rouge obtenue est filtrée et le filtrat évaporé. Lorsque la qualité du  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  de départ est très bonne, aucune étape de purification supplémentaire n'est nécessaire. Néanmoins, ce mode opératoire ne permet pas de l'isoler en toutes circonstances, et dans cette situation la purification est problématique. Ce composé n'est pas stable sur silice et ne peut donc être purifié par chromatographie sur gel de silice. Nous n'avons pas trouvé non plus de conditions de précipitation ou de cristallisation. Certaines expériences ont toutefois permis de caractériser ce composé.

Ce complexe est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétonitrile et le méthanol, insoluble dans le THF, le pentane.

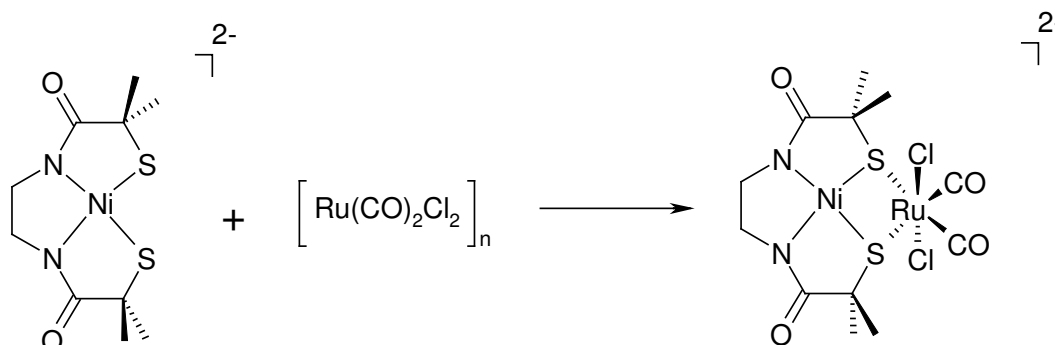


Fig. 35 : Synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$

#### ii. Caractérisations:

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé laisse apparaître deux singulets. La présence des cations tétraéthylammonium empêche de voir directement l'un d'eux mais des expériences à deux dimensions confirment sa présence. Le spectre infrarouge de ce composé en solution dans le dichlorométhane, comprend deux bandes fines d'égales intensités à  $2037\text{ cm}^{-1}$  et à  $1958\text{ cm}^{-1}$  confirmant la configuration *cis* des deux carbonyles. Lorsque le complexe  $[\text{PPN}][\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_3(\text{dmf})]$  est utilisé, le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  possède un mélange de cations ( $[\text{PPN}]^+$  et  $[\text{NEt}_4]^+$ ) qui modifient fortement la fréquence de vibration des carbonyles



2054  $\text{cm}^{-1}$  et à 1979  $\text{cm}^{-1}$  dans le dichlorométhane). Cela est peut être dû à une interaction du cation  $[\text{PPN}]^+$  avec le complexe. Le spectre UV-visible de ce composé possède plusieurs bandes: à 517 nm ( $\epsilon=185 \text{ l/mol/cm}$ ) ainsi qu'un épaulement large vers 390-410 nm. Ces données sont compatibles avec une structure plan-carrée autour du nickel.

#### f) $[\text{NEt}_4][\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}]$

##### i. Synthèse et purification

La réaction entre  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})]$  et le dimère  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$  s'effectue en trente minutes dans le dichlorométhane (cf Fig. 36). Après évaporation, le composé est extrait au THF. Du pentane est ajouté au filtrat. Cette solution est mise à cristalliser à 4°C. Les cristaux sont récupérés et lavés au pentane. Les rendements sont faibles car la cristallisation est partielle. La purification par colonne de gel de silice permettrait d'enlever les résidus de sels notamment le chlorure de tétraéthylammonium mais le complexe n'est pas stable sur silice.

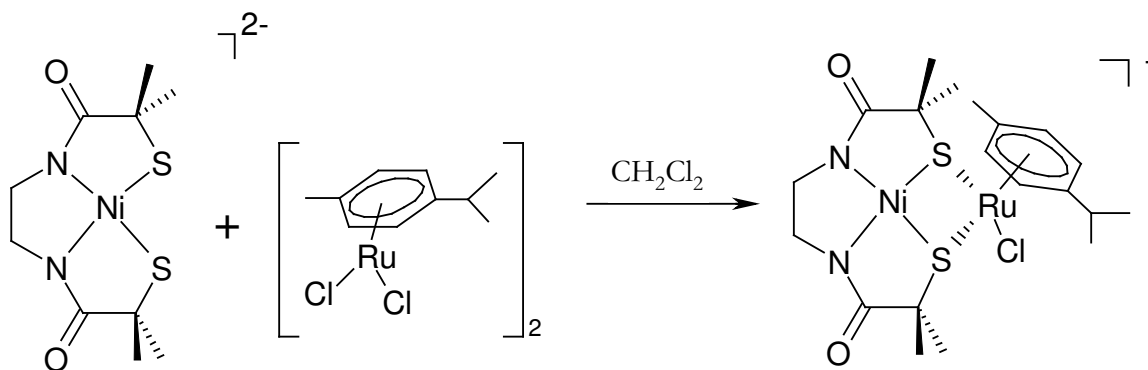


Fig. 36 : Synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}]^-$

##### ii. Caractérisations

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé dans le méthanol- $\text{d}^4$  à température ambiante est bien résolu. Il permet de confirmer la stœchiométrie 1:1 entre le  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  et le motif  $\{\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}\}^+$ . En l'absence de structure par diffraction des rayons X, la RMN et l'analogie avec les autres complexes décrits ici permettent de connaître de façon assez fine la structure de ce complexe : un motif  $\{\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}\}$  est coordonné à un complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  par un double pont thiolate. Le composé est symétrique par rapport au plan passant par les deux métaux et perpendiculaire au plan potentiellement formé par les quatre cystéines.

Les signaux RMN  $^1\text{H}$  correspondants au motif *p*-cymène ont une différence notable avec les autres composés similaires car les protons aromatiques forment un système AB fortement couplé (effet de toit important) dont la constante de couplage est de 6 Hz. Les protons du ligand autour du nickel sont peu visibles: il n'y a que deux massifs potentiels. Les protons en  $\alpha$  des azotes des nickel-amidures forment un singulet. Le signal des protons des groupements méthyles est

confondu avec ceux du tétraéthylammonium. D'après les corrélations proton/carbone (expériences HMBC et HMQC), ce signal serait un singulet. Il n'y a donc pas deux faces hétérotopiques, les protons de chaque face étant équivalents ce qui dénote une grande flexibilité du cycle à cinq chaînons  $\{-\text{Ni}-(\eta\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2-\eta\text{-N})\}$ .

Le spectre UV-visible de ce composé possède plusieurs bandes: à 523 nm ( $\epsilon=198$ ), 430 nm ( $\epsilon=263$ ) et 353( $\epsilon_{\text{app}}= 654$ ) compatibles avec une structure plan-carrée autour du nickel.

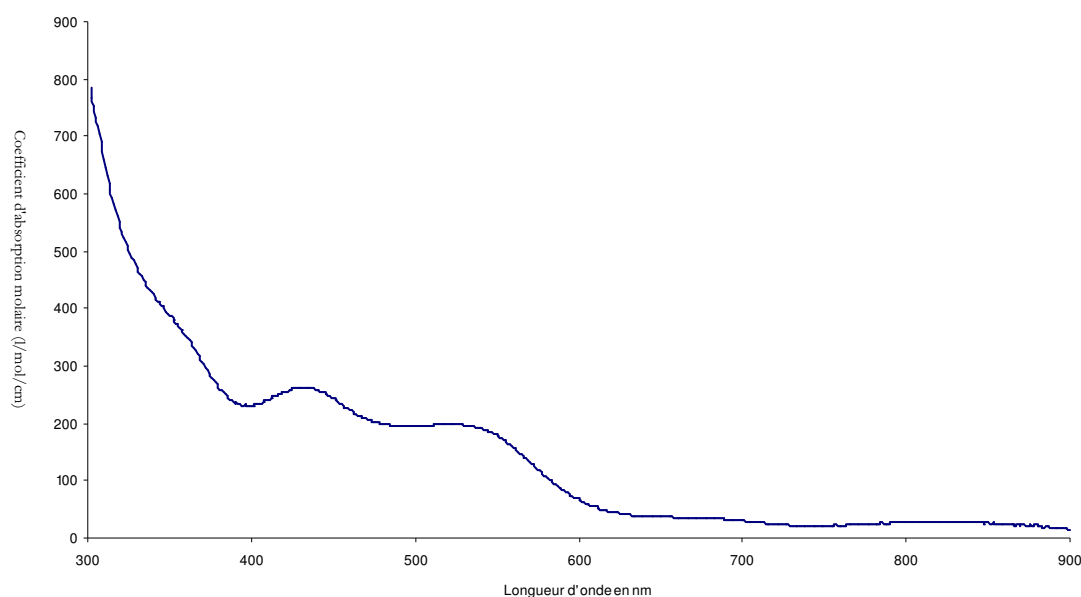


Fig. 37 : Spectre UV-visible du complexe  $(\text{NEt}_4)[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru} (p\text{-cymène})\text{Cl}]$  dans le dichlorométhane.

#### **D) Complexes monométalliques en environnement soufré**

La seconde approche que nous avons explorée est l'importance d'une base adjacente près du métal. Les complexes hétérobimétalliques que nous avons décrits précédemment possèdent des sites basiques qui sont les hétéroéléments des complexes de nickel. Néanmoins d'autres paramètres sont à prendre en compte et il est difficile d'isoler le rôle précis de ces sites basiques. C'est pourquoi, nous avons synthétisé des complexes monométalliques qui possèdent ou non un site basique adjacent afin d'étudier ce paramètre. Le rôle de tels sites a déjà été montré avec des complexes, notamment de nickel et des modèles d'hydrogénases à fer (voir Chapitre 1) mais il n'y a pas de travaux concernant des complexes de nickel ou de ruthénium dans un environnement soufré. Nous présenterons d'abord les complexes contenant une base adjacente au métal puis les modèles mononucléaires sans cette base. Ces derniers seront aussi utiles pour apprécier des effets coopératifs entre les sites métalliques des modèles nickel-ruthénium.

## 1) Modèles possédant une base adjacente

### a) Les complexes de nickel

La synthèse du complexe  $[\text{Ni}(t\text{-BuN-xbsms})]^{2+}$  (cf Fig. 38) aurait permis d'étudier l'effet d'un site de protonation non soufré et non lié au nickel sur l'activité des complexes de nickel en oxydation ou production d'hydrogène.

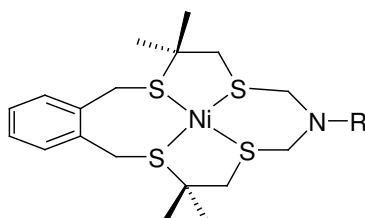


Fig. 38 :  $[\text{Ni}(t\text{-BuN-xbsms})]^{2+}$

Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir le composé  $[\text{Ni}(t\text{-BuN-xbsms})]^{2+}$ . La première est réaction directe entre le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et l'agent alkylant  $t\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ . L'alkylation de nickel-thiolates par des agents alkylants halogénés a été décrite.<sup>28</sup> Dans les mêmes conditions, nous n'observons pas de réaction. Le complexe n'est pas assez nucléophile et les chlorures de  $t\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  ne sont pas d'assez bons groupes partants. Nous avons alors essayé d'alkyler le ligand  $\text{xbsms}^{2-}$  dont les thiolates sont de meilleurs nucléophiles. La réaction entre le dithiolate  $\text{xbsms}^{2-}$  avec le  $t\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ , en milieu très dilué dans le DMF afin de favoriser les réactions intramoléculaires n'a permis d'isoler qu'un dimère d'après la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  (cf Fig. 39). Nous n'avons pas poussé plus loin les recherches.

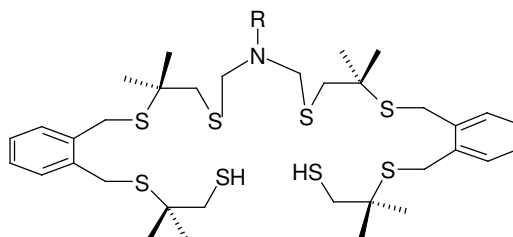


Fig. 39 : Formule probable du dimère isolé après condensation  $t\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  avec  $\text{xbsms}^{2-}$  dans le DMF

### b) Les complexes de ruthénium

Deux ligands possédant deux fonctions thioéthers ont été synthétisés. Le 1,7-diphényl-2',6-dithiaheptane (« $\text{C}_3\text{S}_2$ »») a déjà été décrit dans la littérature.<sup>51</sup> En revanche, le *N*-benzyl-1,7-diphényl-2,6-dithia-4-azaheptane (« $\text{NS}_2$ ») est un nouveau composé (cf Fig. 40). Il possède une chaîne linéaire très proche de « $\text{C}_3\text{S}_2$ ». Un atome d'azote (substitué par un groupement benzyle) remplace le carbone en position quatre du ligand « $\text{C}_3\text{S}_2$ ». Lors de la formation de complexes entre

ce ligand et des métaux, la conformation du ligand thioéther sera probablement peu différente. Les thioéthers sont de meilleurs ligands que les amines tertiaires. Lorsque les deux soufres sont coordonnés au métal, la conformation de la chaîne alkyle empêche l'azote de coordonner le métal ce qui impliquerait la formation de deux cycles à quatre atomes très contraints. On retrouve ce type de coordination (avec toutefois des ligands phosphorés) dans le cas du complexe  $7$   $[\text{Ni}(\text{PNP})_2]^{2+}$  qui possède deux atomes d'azotes assez proches du nickel sans y être coordonnés.

### c) Synthèse du ligand *N*-benzyl-1,7-diphényl-2,6-dithia-4-azaheptane («NS<sub>2</sub>») :

#### i. Synthèse et purification

Il s'agit d'une synthèse multicomposants de type « click chemistry ». <sup>52</sup> Les quatre réactifs (formaldéhyde, chlorure de benzylammonium, carbonate de potassium et thiobenzyle) sont mélangés en même temps (cf Fig. 40). Après 24 h d'agitation, le milieu est lavé avec une solution aqueuse saturée de carbonate de potassium. Un passage sur colonne de gel de silice achève la purification. Le *N*-benzyl-1,7-diphényl-2,6-dithia-4-azaheptane est une huile légèrement jaune très visqueuse à l'odeur forte et désagréable. Elle est obtenue avec un rendement de 84%. Ce composé est miscible avec le dichlorométhane, le chloroforme, le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile et le diméthylformamide. Il est en revanche non miscible avec l'eau.

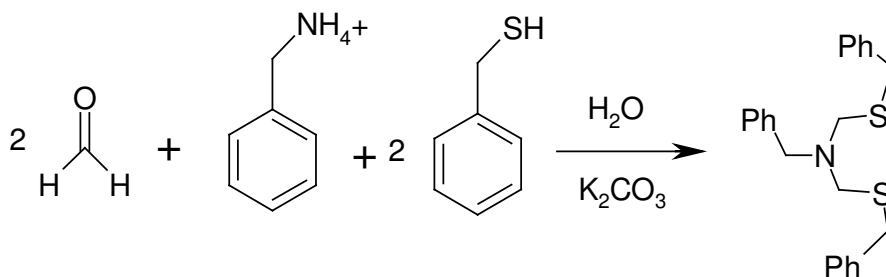


Fig. 40 : Synthèse du ligand «NS<sub>2</sub>»

#### ii. Caractérisations :

Ce composé a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Des expériences de RMN 2D ont permis d'attribuer les pics du carbone. Pour les protons non aromatiques, trois singulets bien distincts sont présents confirmant la symétrie de ce composé.

### d) Complexe «NS<sub>2</sub>» Ru(*p*-cymène)Cl]Cl

#### i. Synthèse et purification

Un équivalent de «NS<sub>2</sub>» est mélangé avec un demi équivalent de  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$  dans le dichlorométhane (cf Fig. 41). Après 30 minutes d'agitation et évaporation du solvant, le solide est chromatographié sur colonne de gel de silice sous atmosphère d'argon. En CCM (élution au

méthanol), le rapport frontal de ce composé est 0,5. Après passage sur colonne et évaporation du solvant de la fraction récoltée, le solide est lavé deux fois avec de l'acétonitrile. Le complexe est isolé sous forme d'un solide orange avec un rendement de 12%. Il est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme et le méthanol. Il est insoluble dans l'éther, l'acétonitrile et le pentane.

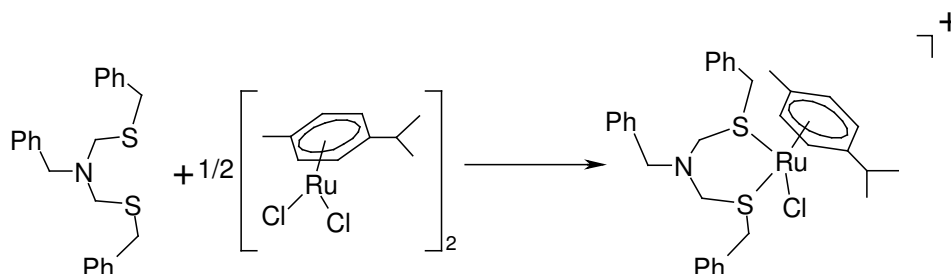


Fig. 41 : Synthèse du complexe  $[\text{«NS}_2\text{» Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$

## ii. Caractérisations: Synthèse et purification

Comme pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ , le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé est mal défini dans le chloroforme deutéré mais bien résolu dans le méthanol deutéré. Il confirme la coordination bidentate symétrique du ligand au ruthénium ainsi que la stœchiométrie 1:1 entre le ligand et le motif  $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}^{2+}$  d'après les intégrations. Les protons  $\text{PhCH}_2\text{S}$  possèdent un remarquable couplage  $J_{\text{AB}}$  de 12,9 Hz. Ces deux protons ne sont donc pas équivalents. Le motif métallique induit l'existence de deux faces différenciées sur le ligand traduisant la rigidité de la structure. En revanche, les autres protons non aromatiques forment des singulets, probablement à cause de la flexibilité de la chaîne carbonée. Des expériences RMN 2D ont permis d'attribuer les pics de ce spectre (cf annexe 2).

Le spectre UV-visible présente une bande d'absorption caractéristique à 338 nm ( $\epsilon=1163$  l/mol/cm). La spectrométrie de masse permet la détection du cation  $[\text{«NS}_2\text{» Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  à  $m/z=650$  (100%).

## e) $[\text{«NS}_2\text{»Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$

### i. Synthèse et purification

Un équivalent de «NS<sub>2</sub>» réagit avec un équivalent (en ruthénium) de  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  dans le méthanol (cf Fig. 42). Après 1 heure d'agitation, le milieu est filtré et le solvant évaporé. Le solide obtenu est passé sur colonne de gel de silice sous atmosphère d'argon (en CCM, élution au dichlorométhane,  $R_f=0,3$ ). Seule la première fraction (légèrement jaune) est récoltée. Après évaporation du solvant, le complexe est isolé sous forme d'une poudre jaune pâle avec un rendement de 9 %. Cette espèce est instable en solution, donnant plusieurs produits de

dégradation en quelques heures à température ambiante. Ce solide est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétonitrile et le méthanol. Il est insoluble dans l'éther et le pentane.

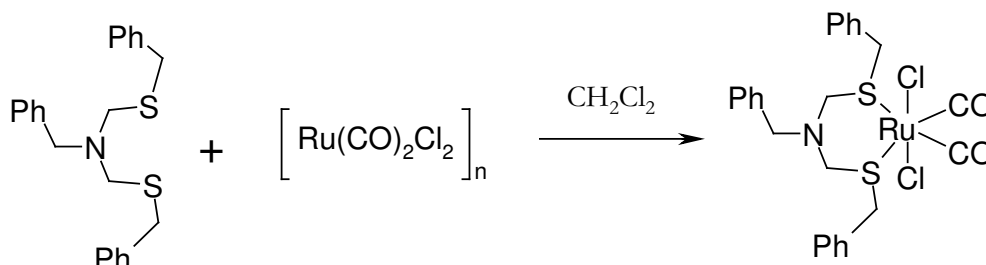


Fig. 42 : Synthèse du complexe  $[\text{NS}_2]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

## ii. Caractérisations:

En spectroscopie infrarouge, deux bandes carbonyles d'égales intensités sont observées. Dans le dichlorométhane, elles se situent à 2069 et 2012  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé est très simple puisqu'en dehors des signaux aromatiques, seuls trois singulets sont présents. La coordination bidentate du ligand au ruthénium implique une symétrie  $\text{C}_2$  confirmant avec les données infrarouges la structure supposée du produit formé. Contrairement aux trois cas précédents, les protons benzyliques sont équivalents et forment un singulet. En revanche, les protons situés entre les soufres et l'azote ont un signal large (cf annexe 2).

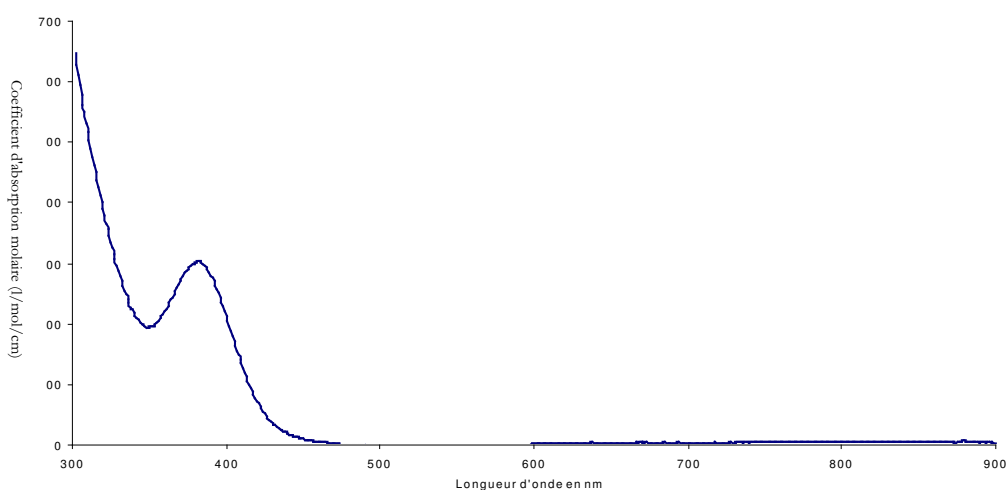


Fig. 43 : Spectre UV-visible du complexe  $[\text{NS}_2]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  dans le dichlorométhane.

Le spectre UV-visible présente une bande d'absorption caractéristique vers 382 nm ( $\epsilon=303 \text{ l/mol/cm}$ )

## 2) Les modèles mononucléaires du nickel et du ruthénium

### a) «C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>»: 1,7-diphényl-2,6-dithiaheptane

Il s'agit aussi d'une d'huile légèrement jaune très visqueuse ayant une odeur de thiol. Ce composé<sup>51</sup> est synthétisé à partir de propanedithiol et de chlorure de benzyle dans l'éthanol en présence de soude. Son point d'ébullition est assez élevé : 158 °C/0,07 mmHg. Il possède deux fonctions thioéthers qui peuvent être coordinantes.

### b) [«C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>» Ru (CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

#### i. Synthèse et purification

Un équivalent de «C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>» est mélangé avec un équivalent de [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> dans le méthanol (cf Fig. 44). Après 1 heure d'agitation, le solvant est évaporé, le solide est chromatographié sur colonne de gel de silice sous atmosphère d'argon (eluant : dichlorométhane). Seule la fraction colorée en jaune est récoltée. L'évaporation de cette fraction conduit à un solide jaune obtenu avec un rendement de 27%. Ce solide est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétonitrile et le méthanol. Il est insoluble dans l'éther et le pentane.

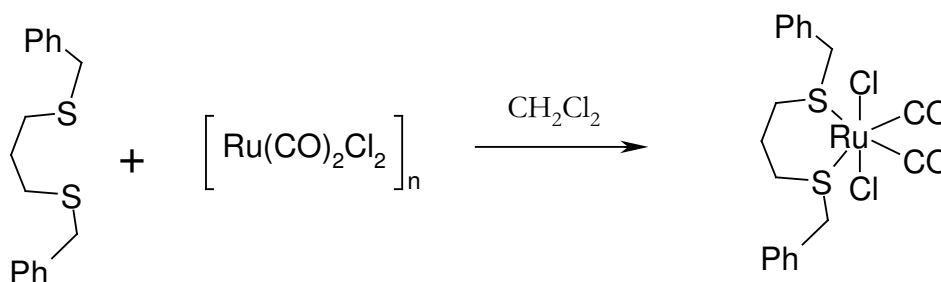


Fig. 44 : Synthèse du complexe [«C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>» Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

#### ii. Caractérisations:

Le spectre RMN <sup>1</sup>H relativement simple de ce composé confirme la coordination bidentate du ligand qui est donc en symétrie C<sub>2</sub>. Comme pour [«C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>»Ru(*p*-cymène)Cl]Cl, les protons non aromatiques forment des « singulets » larges probablement à cause de la flexibilité de la chaîne carbonée. Comme pour le complexe [«NS<sub>2</sub>»Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], les protons benzyliques sont des singulets (cf annexe 2). En effet, la symétrie est octaédrique autour du ruthénium avec un plan de symétrie OC-Ru-S et donc l'environnement de chaque proton est identique.

En spectroscopie infrarouge, deux bandes carbonyles d'égales intensités sont observées à 2072 et 2014 cm<sup>-1</sup> dans le dichlorométhane.

Le spectre UV-visible présente une bande d'absorption à 381 nm (ε= 295mol<sup>-1</sup>.l. cm<sup>-1</sup>)

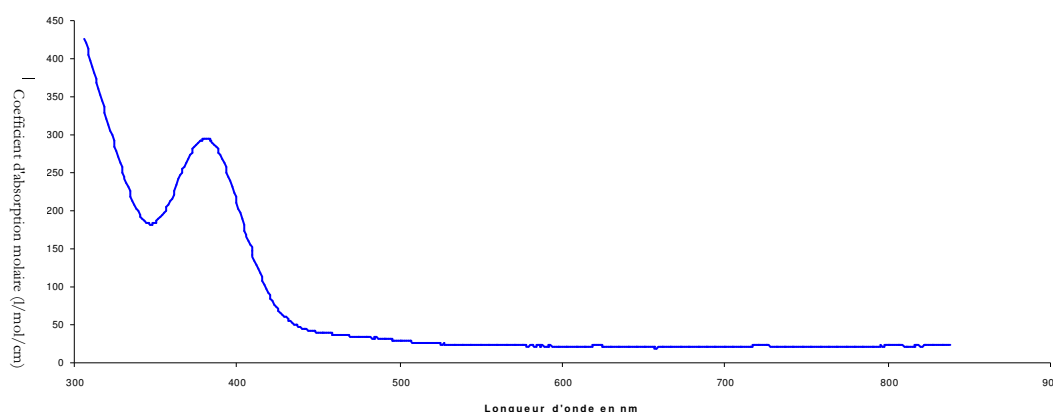


Fig. 45 : Spectre UV-visible du complexe  $[\text{«C}_3\text{S}_2\text{» Ru(CO)}_2\text{Cl}_2]$  dans le dichlorométhane.

Le complexe  $[\text{«C}_2\text{S}_2\text{» Ru(CO)}_2\text{Cl}_2]$  a aussi été synthétisé selon le même mode opératoire (cf Fig. 46). Il possède des propriétés électroniques légèrement différentes (les fréquences de vibration des bandes carbonyles augmentent de  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Cette différence est probablement due à la tension induite par le cycle à cinq chaînons qui modifie le pouvoir donneur des soufres. Néanmoins, cette différence ne nous a pas paru suffisamment significative pour étudier de façon plus poussée ce composé.

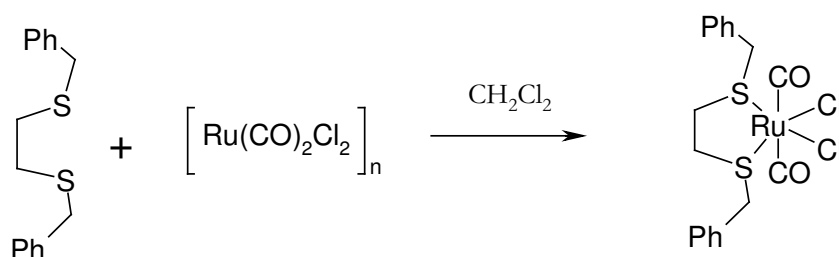


Fig. 46 : Synthèse du complexe  $[\text{«C}_2\text{S}_2\text{» Ru(CO)}_2\text{Cl}_2]$

### c) Complexe $[\text{«C}_3\text{S}_2\text{» Ru}(p\text{-cymène)Cl}]\text{Cl}$

#### i. Synthèse et purification

Un équivalent de «C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>» est mélangé avec un demi équivalent de  $[\text{Ru}(p\text{-cymène)Cl}_2]_2$  dans le dichlorométhane (cf Fig. 47). Après 1 heure d'agitation et évaporation du solvant, le solide est chromatographié sur colonne de gel de silice sous atmosphère d'argon. Le comportement sur colonne est très différent de celui sur plaques CCM. En CCM (éluant dichlorométhane), le rapport frontal de ce composé est 0,1. Sur colonne, le composé orange ne migre qu'au méthanol, en laissant une traînée orangée sur toute la longueur de la colonne. Il semble donc peu stable sur colonne. Après évaporation du solvant, le complexe est isolé sous forme d'un solide orange avec un rendement de 60%. Ce solide est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétonitrile et le méthanol. Il est insoluble dans l'éther et le pentane.



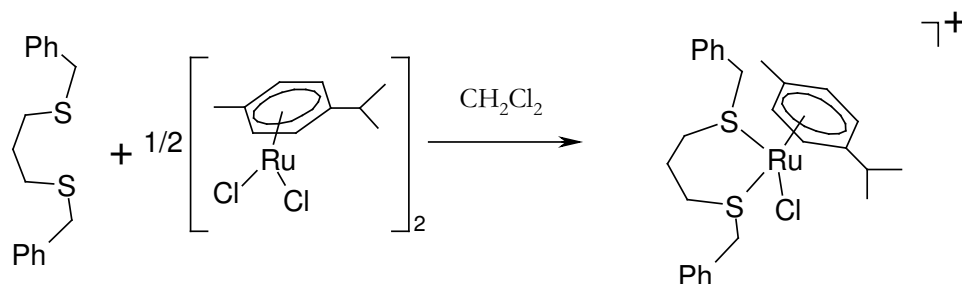


Fig. 47 : Synthèse du complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2] \text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$

## ii. Caractérisations :

Là-encore, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé est mal défini dans le chloroforme deutéré mais bien résolu dans le méthanol deutéré. Il confirme la coordination bidentate du ligand. Le complexe est donc dans une symétrie  $\text{C}_2$ . De plus, la stœchiométrie entre le ligand et le complexe de ruthénium est de 1:1 d'après les intégrations. Les protons du  $p$ -cymène sont bien définis. Il en est de même des protons benzyliques qui ont un remarquable couplage  $J_{\text{AB}}$  de 12,9 Hz comme pour le complexe  $[\text{NS}_2] \text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ . En revanche, les autres protons non aromatiques forment des multiplets mal résolus (singulets larges). Cela est peut être dû à la flexibilité de la chaîne carbonée (cf annexe 2).

La structure par diffraction des rayons X de ce composé a été résolue (cf Fig. 48). Les cristaux ont été obtenus à partir d'un mélange chloroforme/pentane à 4°C. Le ruthénium est coordonné par les deux fonctions thioéthers ( $d_{\text{Ru-S}} = 2,3737(11)$  et  $2,3825(10)$  Å), un chlorure ( $d_{\text{Ru-Cl}} = 2,4043(10)$  Å), et les six carbones du cycle aromatique  $p$ -cymène. Il est dans une géométrie pseudooctaédrique. L'angle  $\text{S}(2)\text{-Ru}(1)\text{-Cl}(1)$  est de  $88,35(4)^\circ$ . Le spectre UV-visible présente deux bandes d'absorption caractéristiques vers 351 nm ( $\epsilon = 886$  l/mol/cm) et 429 ( $\epsilon = 439$  l/mol/cm).

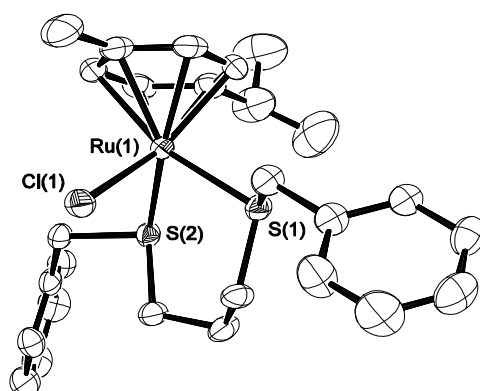


Fig. 48 : Structure par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2] \text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$

#### d) Complexe de nickel

Afin d'étudier le rôle des thiolates terminaux dans l'activité catalytique, nous nous sommes proposés de les alkyler pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{xbsms})]^{2+}$  (cf Fig. 49). Les thiolates terminaux peuvent jouer deux rôles : enrichir en électrons le nickel et jouer un rôle acido-basique (site de protonation). La synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{t-BuN-xbsms})]^{2+}$  (cf Fig. 38) aurait ensuite permis d'étudier séparément l'effet d'un site de protonation (via l'azote tertiaire) sur l'activité. En effet, les quatre coordinnats soufrés du complexe  $[\text{Ni}(\text{t-BuN-xbsms})]^{2+}$  sont des thioéthers. L'éventuelle différence d'activité avec  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  pourrait alors être due à deux facteurs : l'alkylation des fonctions nickel-thiolates et la présence d'un site de protonation voisin du métal.

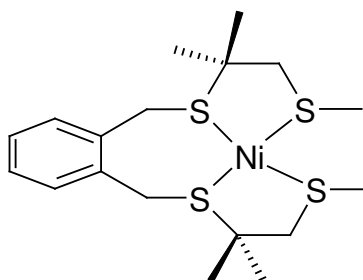


Fig. 49 :  $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{xbsms})]^{2+}$

Nous avons utilisé les mêmes méthodes que pour la synthèse de  $[\text{Ni}(\text{t-BuN-xbsms})]^{2+}$ . L'iodométhane a été utilisé comme agent alkylant pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{xbsms})]^{2+}$ .

La réaction directe de l'iodométhane avec des nickel-thiolates a été décrite.<sup>28</sup> Dans les mêmes conditions, nous n'avons pas pu isoler les produits diméthylés. En revanche, on peut méthyler le ligand  $\text{H}_2\text{xbsms}$  pour former  $\text{Me}_2\text{xbsms}$  (cf Fig. 50). On forme d'abord le dithiolate qui réagit avec l'iodométhane. Ce composé a pu être isolé et caractérisé. Son spectre RMN  $^1\text{H}$  montre sans ambiguïté que ce composé est symétrique, et doublement méthylé en position terminale.

Cependant, nous n'avons pas réussi à introduire l'atome de nickel au sein de ce ligand, en utilisant des conditions très peu coordinantes comme le perchlorate de nickel(II) dans le nitrométhane en présence d'anhydride acétique qui réagit avec les molécules d'eau coordonnant le nickel. Au bout d'une semaine, le ligand est toujours libre. En effet, les complexes de nickel avec un ligand ne contenant que des ligands thioéthers (type  $\text{S}_4\text{ane}$ )<sup>53</sup> sont difficiles à synthétiser et aussi à caractériser du fait de leurs faibles solubilités.

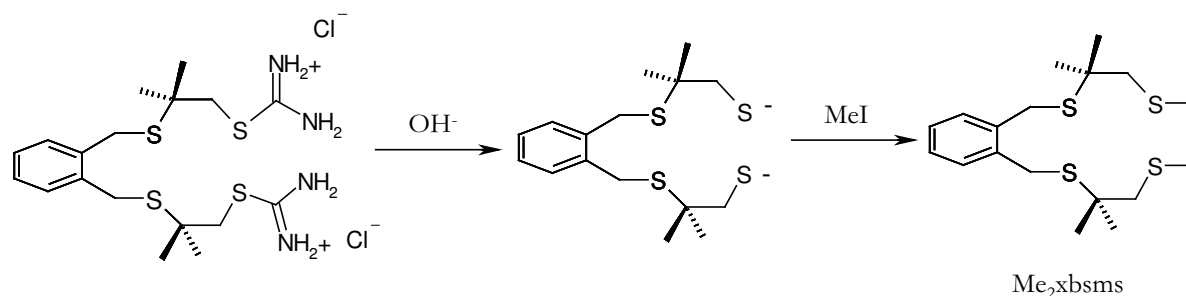


Fig. 50 : Synthèse du ligand Me<sub>2</sub>xbsms

## E) Discussion :

### 1) Stratégie de synthèse

Les synthèses de quatre types de complexes cibles ont été étudiées: des complexes mononucléaires de nickel, des complexes mononucléaires de ruthénium, des complexes nickel-fer et des complexes nickel-ruthénium.

Les tentatives de synthèse de nouveaux complexes mononucléaires de nickel n'ont pas abouties, seule la synthèse d'un nouveau ligand Me<sub>2</sub>xbsms a été décrite mais nous n'avons pas réussi à le coordonner au nickel.

En revanche, nous avons réussi la synthèse de quatre nouveaux complexes mononucléaires de ruthénium contenant des ligands soufrés. Des complexes similaires ont été décrits dans la littérature comme par exemple *cis*(I)-[(CH<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)Ru(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>].<sup>54</sup>

### a) Les complexes nickel-fer

#### i. Les dérivés de [FeCp(CO)<sub>2</sub>(thf)]<sup>+</sup>

La réaction entre [Ni(xbsms)] et [FeCp(CO)<sub>2</sub>(thf)]<sup>+</sup>, a permis d'isoler le complexe [Ni(xbsms)FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mais ce dernier se dégrade en perdant en quelques heures ses ligands carbonyles en solution (cf Fig. 22 et Fig. 23).

Durant la dernière année de ces travaux, en décembre 2005, les synthèses et caractérisations du complexe **3** (cf Fig. 20) ainsi qu'un complexe similaire au complexe **2** (cf Fig. 21): le complexe **4** (cf Fig. 51) ont été décrites.<sup>12</sup> Ils sont formés à partir du même précurseur de fer utilisé ici. L'utilisation de complexes de nickel différents conduit à deux types de composés. Dans les complexes **2** et **4**, le fer conserve un ligand carbonyle. La distance nickel-fer est relativement longue (3,172 Å). En revanche, le complexe [Ni(L)Fe(Cp)]<sup>+</sup> **3** ne possède pas de ligand carbonyle et la distance nickel-fer est très courte: 2,539 Å. Cette distance met en évidence une interaction métal-métal. Les auteurs n'ont pas déterminé la structure électronique de ces composés. Ces différences étonnantes sont dues à la nature des ligands dont l'un est tétradente et l'autre

pentadente. Ce dernier permettrait la formation d'une liaison  $\sigma$  entre le nickel et le fer par une meilleure redistribution des densités électroniques du ligand.

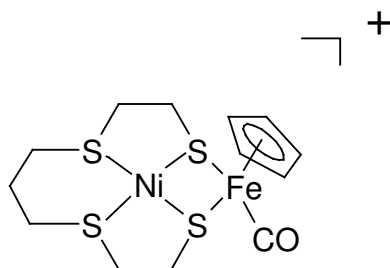


Fig. 51 : Complexe **4** :  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})]^+$

Etrangement, les auteurs ne reportent pas la formation de produits intermédiaires à deux ligands carbonyles. De plus, le complexe **4** semble stable, ce qui est en contradiction avec nos observations. En revanche, le composé **3** est instable à la fois en solution et sous forme solide. Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$  se dégrade en passant par des intermédiaires réactionnels probablement analogues aux complexes **3** et **4**.

La nature du ligand du nickel semble donc déterminante pour la réactivité du centre ferreux. L'utilisation de complexes de ruthénium analogues pourrait permettre de mieux comprendre ces influences

## ii. Utilisation de $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$

Au cours de ma thèse, en 2005, l'utilisation du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$  a permis la synthèse d'un complexe nickel-fer (cf Fig. 52). En effet, la réaction<sup>55</sup> de  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$  avec le 1,3-propanedithiolate conduit au complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_2(\text{pdt})\text{K}]_2^{2-}$ . Ce dernier peut ensuite réagir avec le complexe de nickel  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$  pour conduire au composé  $[(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]^-$ .

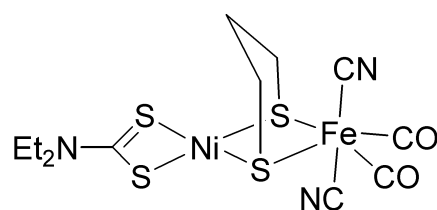


Fig. 52 : Complexe<sup>55</sup>  $[(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]^-$ .

Il s'agit du premier et à ce jour seul bon modèle structural du site actif des hydrogénases [NiFe]. L'approche utilisée est très intéressante. Les ligands sont introduits au fur et à mesure. Dans le complexe final, le nickel est coordonné par deux ligands bidentates différents. Nous n'avons pas réussi à isoler en quantités suffisantes le produit de la réaction entre  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ . La synthèse du complexe  $[(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]^-$  valide

notre approche de ce projet et notamment du choix du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$ . Cependant, la réactivité de ce complexe semble dépendre fortement du type de ligand utilisé. Il possède un ligand carbonyle excédentaire et les quatre coordinats soufrés du nickel n'apportent que trois charges négatives.

### **b) Les complexes nickel-ruthénium**

Les complexes de nickel et les précurseurs de ruthénium choisis ont permis d'isoler et caractériser cinq nouveaux complexes nickel-ruthénium dont la quasi-totalité possède la structure prévue avec notamment la formation du motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$ . Il n'y a pas eu de dégradations ou de réarrangements intempestifs des ligands du nickel. Les sphères de coordination des deux métaux sont bien maîtrisées plus particulièrement celle du ruthénium car seules deux positions labiles par précurseur ont réagi avec un complexe de nickel. Nous n'avons jamais observé la formation d'oligomères. Ces phénomènes sont pourtant fréquents. Nous avons décrit au chapitre 1 quinze complexes contenant le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_x\text{M}\}$  ( $x=1$  ou  $2$ ). Dix d'entre eux contenaient soit plus de deux métaux ou le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})\text{M}\}$  dans lequel un seul pont thiolate est présent entre les métaux. La seule surprise provient du complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  qui possède un ligand chlorure coordonné au nickel et des dérivés de ce composé pour lesquels nous n'avons pas encore toutes les preuves concernant la nature de ligands axiaux coordonnés au nickel (cf chapitre 4).

Dans nos complexes nickel-ruthénium, à l'exception de  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , le nickel est tétracoordiné, deux positions sont donc vacantes. Le ruthénium possède des ligands chlorures potentiellement labiles. Ces complexes peuvent donc avoir une réactivité intéressante.

Les complexes nickel-ruthénium que nous avons synthétisés se démarquent de la plupart des complexes modèles des hydrogénases [NiFe] connus au début de ces travaux à la fois en ce qui concerne l'environnement du nickel, de l'utilisation de ruthénium et des ligands organométalliques utilisés. Peu de modèles possédaient de ligands tétradentes à coordinats seulement soufrés du nickel. Peu après le début de ces travaux, quatre nouveaux composés nickel-fer de ce type ont été décrits.<sup>33</sup> Le complexe de nickel utilisé dans ces travaux est le  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ , que nous avons aussi utilisé. Trois de ces complexes,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCl}(\mu\text{-Cl})_2\text{ClFeNi}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{NO})_2]$  utilisent des précurseurs de fer ayant déjà servi à faire des complexes modèles des hydrogénases [NiFe] et ont des structures similaires aux complexes utilisant les mêmes précurseurs de fer avec des ligands du nickel différents (cf chapitre 1). Le complexe le plus original  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  est malheureusement instable et mal caractérisé. L'utilisation d'un autre ligand de type  $\text{S}_4$  a été décrite pour un seul autre complexe, le complexe **4** :  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})]^+$  (cf Fig. 51). L'avantage de ce

ligand est sa facilité de synthèse mais il n'avait pourtant jamais été utilisé auparavant pour modéliser le site actif des hydrogénases [NiFe]. L'utilisation d'un précurseur contenant le motif  $\{\text{FeCpCO}\}^+$  est aussi originale.

## 2) Comparaison des données cristallographiques:

Les données cristallographiques de quatre complexes ont été obtenues. Il s'agit des composés suivants:  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{ClRu}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . Les complexes bimétalliques ont des structures similaires caractérisées par un double pont thiolate entre le nickel et le ruthénium formant le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$ . Le nickel est dans un environnement plan-carré pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . Dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{ClRu}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , l'atome de nickel est toujours coordonné par quatre atomes de soufre plan mais il pointe au dessus de ce plan et est aussi lié à un atome de chlore. Le ligand xbsms adopte la même configuration dans tous les complexes : le cycle benzénique du ligand est presque parallèle au plan des atomes de soufre. L'atome de ruthénium pointe au dessus du plan formé par les quatre atomes de soufre. Cette structure en papillon est semblable aux composés contenant le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$  décrits dans la littérature.<sup>43</sup>

L'environnement du ruthénium est pseudo-octaédrique pour ces composés. En effet, au sein des complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{ClRu}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , le ruthénium possède six ligands. La géométrie octaédrique est cependant déformée à cause du cycle  $\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}$  avec des angles S1-Ru-S4 se situant entre  $72,82(3)^\circ$  et  $79,82(4)^\circ$ . L'environnement du ruthénium au sein du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  ressemble à celle d'un tabouret de piano caractéristique de ce type de composé. Le ruthénium possède quatre ligands dont le *p*-cymène qui apporte 6 électrons. Ce dernier est coordonné par les trois doubles liaisons du cycle aromatique. Il équivaut donc à trois ligands de type L. Lorsque l'on regarde les angles séparant les ligands (en considérant le milieu de chaque double liaison comme barycentre des positions de coordination de l'arène), on constate que les angles<sup>d</sup> sont tous très proche de  $90^\circ$  à l'exception de l'angle S(1)-Ru-S(4)= $71,10(5)^\circ$  qui est contraint pour les mêmes raisons que pour les composés précédents. On peut donc considérer que le ruthénium de ce complexe est dans un environnement pseudo-octaédrique.

Il en va de même pour le complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  qui est dans un environnement très similaire. L'angle S(2)-Ru(1)-S(1)= $88,63(4)^\circ$  est plus proche de  $90^\circ$  car le cycle à six chaînons

<sup>d</sup> ( Cl-Ru-S(1)=  $90,12(5)$ , Cl-Ru-S(4)=  $88,89(5)$ )

induit par le ligand soufré bidentate est bien moins contraint que pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ .

Le tableau 1 montre que les angles diédriques à l'intersection des plans S1-Ni-S4 et S1-Ru-S4 sont compris entre  $124,4^\circ$  et  $131,5^\circ$  pour les trois composés bimétalliques dont nous connaissons la structure. Ces valeurs correspondent à celles de composés voisins comportant le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\text{CO})_4\}$  pour lesquelles le ligand du nickel est tétradentate avec deux coordinats azotés et deux coordinats thiolates.<sup>63</sup> Les angles diédriques de ces composés se situent entre  $107$  et  $136^\circ$  et sont caractéristiques de la structure en papillon de ce type de motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}\}$ . Cet angle dépend en partie de l'encombrement stérique de la sphère de coordination du ruthénium. Pour le site actif des hydrogénases [NiFe], cet angle varie de  $82,18^\circ$  pour *D. vulgaris* miyasaki<sup>56</sup> à  $133,86^\circ$  pour *Desulfovibrio fructosovorans*<sup>57</sup>. Les faibles valeurs de ces angles observées chez les hydrogénases par rapport aux complexes modèles peuvent s'expliquer par la présence d'un ligand pontant entre les atomes de nickel et fer dans certains états redox de ces enzymes.

Composés	$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$	$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{ClRu}(\text{CO})_3\text{Cl}]$	$[\text{Ni}(\text{xbsms})]$
d Ni-Ru	3,288	3,192	3,316	
d Ni-S1	2,1692(15)	2,1864(11)	2,3681(12)	2,1802 (6)
d Ni-S2	2,2192(15)	2,2118(11)	2,4108(12)	2,1909 (6)
d Ni-S3	2,2112(16)	2,2134(11)	2,4259(13)	2,1756 (5)
d Ni-S4	2,1858(14)	2,1886(11)	2,3520(12)	2,1869 (6)
d Ru-C21		1,881(5)	1,929(5)	
d Ru-C22		1,883(4)	1,901(5)	
d Ru-C23			1,947(5)	
d Ru-S1	2,4020(14)	2,4423(11)	2,4389(12)	
d Ru-S4	2,4210(14)	2,4481(10)	2,4302(11)	
d Ru-Cl1	2,3955(14)	2,4040(10)		
d Ru-Cl2		2,4085(10)	2,4166(12)	
d Ni-Cl			2,3141(13)	
S1-Ni-S4	80,16(5)	83,13(4)	82,88(4)	
S2-Ni-S3	94,69(5)	92,81(4)	95,89(4)	
S1-Ru-S4	71,10(5)	72,82(3)	79,82(4)	
C21-Ru-C22		91,89(18)	93,0(2)	
S1-Ru-Cl1	90,12(5)	91,60(4)	89,61(4)	
Dièdre	$129,8^\circ$	$124,4^\circ$	$131,5^\circ$	

Tableau 1 : Distances et angles significatifs des complexes Ni-Ru, les soufres pontant sont S1 et S4, les distances sont en Å et les angles en degrés

L'environnement du nickel dans les complexes nickel-ruthénium diffère de celui du [Ni(xbsms)]. En effet, les quatre distances nickel soufre du complexe [Ni(xbsms)] sont quasiment égales bien que les soufres soient engagés dans deux types de fonctions différentes: métal-thioéthers vs métal-thiolates. Ce phénomène est général pour tous les complexes de nickel à ligands mixtes thiolates-thioéthers.<sup>8</sup> Pour un complexe de nickel plan-carré, si les quatre positions coordinantes sont occupées par des thiolates, les distances sont légèrement plus longues que s'il s'agit de quatre thioéthers (respectivement 2,18-2,19 Å contre 2,17-2,18 Å). Cette légère différence peut s'expliquer de deux manières. Il peut d'abord simplement s'agir de la contrainte imposée par la fermeture du cycle. La seconde explication est électronique : les thiolates apportent une charge négative qui devrait renforcer la liaison  $\sigma$  métal-soufre. Mais ils ont aussi deux doublets non liants  $\pi$ -donneur qui créent une interaction anti-liante  $Ni(d_{\pi})-S(p_{\pi})$  (cf Fig. 53).<sup>58</sup> En comparaison, le soufre du métal-thioéther n'a qu'un doublet non liant et est donc moins répulsif.<sup>59</sup>

Pour les trois complexes bimétalliques, l'introduction du ruthénium provoque une asymétrisation des longueurs nickel-soufre. Les distances nickel-thioéthers deviennent significativement plus longues que les distances nickel-thiolates. Le même phénomène est aussi observé avec le complexe [Ni(xbsms)FeCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.<sup>33</sup> Deux raisons peuvent être invoquées. D'une part, le nickel est appauvri en électrons puisqu'une partie de sa densité électronique se trouve transférée via les thiolates pontants vers le second métal. Par ailleurs, la coordination avec le ruthénium mobilise un doublet non-liant du thiol pontant. Ces deux effets diminuent les interaction anti-liantes  $Ni(d_{\pi})-S(p_{\pi})$  des thiols du ligand avec le nickel. Ainsi, c'est le caractère  $\sigma$  de la liaison nickel-soufre qui prédomine et il est plus fort pour les nickel-thiolates-ruthénium que pour les nickel-thioéthers.<sup>60</sup>

Les distances nickel-soufres du complexe [Ni(xbsms)ClRu(CO)<sub>3</sub>Cl] sont nettement plus longues (+0,2 Å) que celles des autres complexes nickel ruthénium et de [Ni(xbsms)]. Au sein de ces derniers, le nickel est dans un environnement plan-carré alors que le nickel de [Ni(xbsms)ClRu(CO)<sub>3</sub>Cl] est dans un environnement pyramide à base carré. Le nickel se situe au dessus du plan des atomes de soufres, ce qui allonge les distances nickel-soufres.

Pour le complexe [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup>, les distances nickel-thiolates diminuent par rapport à [Ni(xbsms)] alors que pour le complexe [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], elles augmentent sensiblement. De la même façon, les distances Ru-S sont plus courtes pour [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup> que pour [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Pour l'expliquer, on peut invoquer le fait que l'entité {Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> est moins riche en électrons que {Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>} (cf chapitre 3). Ainsi,



une partie de la densité électronique des atomes de soufre pontant est transféré sur le motif  $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}\}^+$  ce qui diminue la répulsion  $\text{Ni}(\text{d}_\pi)\text{-S}(\text{p}_\pi)$  et renforce la liaison nickel-thiolate.

Le complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  devrait avoir des distances soufres-ruthénium plus longues que les complexes bimétalliques car le ligand soufré est composé de thioéthers. Or elles sont significativement plus courtes : 2,3737(11) et 2,3825(10) Å contre au moins 2,40-2,45 Å pour les complexes bimétalliques. Dans ce complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ , le ruthénium et le soufre sont engagés dans un cycle à six chaînons, beaucoup moins contraint que le cycle à quatre précédent. Les distances soufres-ruthénium sont donc plus courtes. Dans ces composés nickel-ruthénium, la contrainte imposée par ce cycle à quatre est assez importante.

Comme les distances nickel-soufres et soufres-ruthénium sont plus courtes pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  que pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , le cycle à quatre atomes  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$  est plus contraint pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  que pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ .

Les complexes du type  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S}_2)\text{RuCp}^*\}$  (cf Fig. 25) ont des distances nickel-thiolates plus courtes que nos composés mais les cycles  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S}_2)\text{Ru}\}$  de nos complexes sont plus contraints. Cela est probablement dû à la différence entre les ligands du nickel.

Les distances soufres-ruthénium de nos complexes sont dans la gamme (2,40-2,47Å) des complexes type  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S}_2)\text{RuCp}^*\}$  décrits dans la littérature<sup>42</sup>.

Pour le complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , les longueurs ruthénium-soufres sont peu différentes de celles des autres complexes nickel-ruthénium. En revanche le cycle  $\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}$  est moins contraint ( $\text{S1-Ru-S4} = 79,82(4)^\circ$  contre par exemple  $72,82(3)^\circ$  pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ ) à cause de la différence d'environnement du nickel.

Pour tous ces modèles et ceux décrits au chapitre 1, les distances entre le nickel le fer s'étalent sur une gamme assez large se situant entre 2,486 Å et 3,123 Å (et jusqu'à 3,899 Å pour les composés avec un seul pont thiolate).<sup>43</sup> Le ruthénium est un métal plus volumineux que le fer ce qui explique que les distances nickel-ruthénium soient plus élevées (entre 3,192 et 3,316 Å) pour nos composés. Les complexes du type  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S}_2)\text{RuCp}^*\}$  (cf Fig. 25) ont des distances nickel-ruthénium supérieures à 3,3 Å. Dans ces complexes, le nickel est dans un environnement plan-carré. Le nickel des complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  est aussi dans cet environnement, les distances nickel-ruthénium de ces composés sont plus courtes d'au moins 0,08 Å que celles décrites dans la littérature.

Tous les atomes de nickel des modèles des hydrogénases [NiFe] sont dans un environnement plan-carré ou pyramide à base carré à l'exception de  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{pdt})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  dont la géométrie tétraédrique distordu autour du nickel a été commentée au chapitre 1. Au sein de

l'enzyme, le nickel est dans un environnement distordu avec quatre ou cinq ligands selon l'état redox. Les distances nickel-fer au sein de ces protéines varient entre 2,5 et 2,9 Å selon l'état redox et la technique de mesure utilisée. Nos complexes, ainsi que la plupart de ceux de la littérature ont des distances nickel-métal plus longues.

### 3) Spectroscopie infrarouge

La sensibilité des fréquences de vibrations infrarouges des ligands carbonyles aux variations de l'environnement du nickel est la méthode de choix pour suivre l'évolution d'une réaction. Elles ont en effet une gamme de fréquences assez différentes des bandes de vibrations d'autres liaisons. De plus, elles peuvent fournir des informations structurales.

Le polymère  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  est en conformation *cis* car ce composé possède deux bandes carbonyles d'égales intensités à 2041 et 1998  $\text{cm}^{-1}$  dans le méthanol, correspondant aux modes de vibration A1 et B1 en symétrie  $\text{C}_{2v}$ . Sa réaction avec des ligands soufrés va donc conduire à des composés où les carbonyles sont en configuration *cis*. Deux configurations sont possibles : la configuration *trans(Cl)*- $[\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et la configuration *cis(Cl)*- $[\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . La réaction de  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  avec le ligand bipyridine permet d'accéder à ces deux configurations selon les conditions de pH.<sup>61</sup> Nous avons toujours obtenu les complexes en configuration *trans(Cl)*- $[\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , les deux bandes carbonyles étant d'égales intensités. Cela est aussi vérifié par RMN  $^{13}\text{C}$  car un seul pic est détecté pour les carbonyles. La configuration *cis(Cl)*- $[\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  ne possède qu'un seul mode de vibration autorisé en spectroscopie infrarouge. L'obtention de configuration *trans(Cl)*- $[\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , peut s'expliquer par le caractère  $\pi$ -accepteur des carbonyles qui permettent une meilleure répartition des électrons apportés par les soufres donneurs d'électrons lorsque ceux-ci sont en conformation *trans*. Les soufres sont en effet plus donneurs que les chlorures.

Les valeurs des fréquences de vibration des composés  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_3(\text{dmf})]^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ ,  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{«NS}_2\text{»Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{«C}_3\text{S}_2\text{»Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  dans le dichlorométhane permettent de comparer la richesse en électron du ruthénium à condition d'extraire de ces fréquences un seul paramètre: la constante de force de la liaison CO.

Pour un système vibrationnel d'élongation composé de seulement deux atomes différents reliés par un ressort, la loi de Hooke permet de connaître la constante de force  $k$  de cette liaison en fonction de sa fréquence de vibration  $\nu$  et la masse réduite  $\mu^{-1}$  de ce système. Dans ce cas simple, la relation liant ces grandeurs est  $\nu = (k\mu)^{1/2} / (2\pi c)$ . Lorsque le système devient plus complexe, la théorie des groupes permet de calculer cette constante de force en résolvant un système d'équations séculaires. C'est le cas de ces complexes où les deux ligands carbonyles *cis* sont

équivalents mais possèdent deux fréquences de vibration. Les équations séculaires<sup>62</sup> de ces vibrations permettent de connaître la constante de force de la triple liaison C≡O.

En effet,

$$\lambda_{A1} = \mu(k + k_c)$$

$$\lambda_{B1} = \mu(k - k_c)$$

où  $k$  est la constante de force,  $k_c$  représente l'interaction entre les carbonyles en *cis*;  $\lambda$  (en dynes  $\text{cm}^{-1}$ ) =  $(5,889 \cdot 10^{-2})\nu^2$  avec  $\nu$  la fréquence en  $\text{cm}^{-1}$  et  $\mu$  l'inverse de la masse réduite du groupement carbonyle, soit 0,14583 mol/g.

$$\text{D'où } k_c = (\lambda_{A1} - \lambda_{B1}) / (2\mu)$$

$$\text{et } k = (\lambda_{A1} + \lambda_{B1}) / (2\mu)$$

Complexes	$\nu_{\text{CO}} A_1$ (en $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{CO}} B_1$ (en $\text{cm}^{-1}$ )	$k$ (en $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) <sup>e</sup>	$k_c$ (en $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )
$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$	2075	2019	16,92	0,46
$[\text{«C}_3\text{S}_2\text{»Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	2072	2014	16,86	0,48
$[\text{«NS}_2\text{»Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	2069	2012	16,82	0,47
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	2053	1990	16,51	0,51
$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_3(\text{dmf})]^-$	2051	1975	16,37	0,62
$[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$	2037	1958	16,12	0,64

Tableau 2 : Fréquences de vibration et constantes de force des liaisons carbonyles des complexes synthétisés.

Les valeurs  $k$  et  $k_c$  sont en accord avec les données de la littérature.<sup>63</sup> Elles suivent une évolution inverse l'une par rapport à l'autre: lorsque le pouvoir donneur des ligands augmente, la constante de force  $k$  de la liaison C≡O diminue et l'interaction  $k_c$  entre les carbonyles augmente. Les évolutions de  $k$  et  $k_c$  sont classiques. Quand un métal est enrichi en électrons (ligands plus donneurs ou réduction du métal), il délocalise une partie de ses électrons  $d$  sur l'orbitale anti-liante de C≡O, diminuant la force de cette triple liaison et renforçant l'interaction entre carbonyles. En comparant les composés  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{«C}_3\text{S}_2\text{»Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , on peut suivre l'évolution du pouvoir donneur des ligands soufrés. Les ligands  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $\text{«C}_3\text{S}_2\text{»}$  sont tous les deux neutres. Pourtant, le  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  enrichit beaucoup plus en électrons le ruthénium que le ligand  $\text{«C}_3\text{S}_2\text{»}$ . Ainsi, un métal-thiolate est plus donneur qu'un thioéther: le soufre pontant partage ses électrons (et donc sa charge négative) entre les deux métaux. Quand on compare la constante de force des carbonyles dans les

<sup>e</sup> 1 dyn =  $10^{-5}$  N

composés  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , on confirme que le ligand  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  est plus riche en électrons (apport de deux charges négatives) que le ligand  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ .

Les nickel-thiolates terminaux ont en effet un pouvoir donneur intermédiaire entre des thiolates et des thioéthers. Ils ont un pouvoir donneur supérieur aux ligands azotés type bipyridine et phosphorés type bis-(diphénylphosphine).<sup>63</sup> Ces résultats ont été obtenus en comparant les constantes de force des liaisons carbonyles pour des composés du type  $\{(\text{L})\text{W}(\text{CO})_4\}$  où L est une ligand bidente.<sup>63</sup>

Ainsi, on peut établir une échelle de pouvoir donneur, en reprenant des résultats de la littérature:  **$\text{R-S-R}'\text{-S-R} \ll \text{Ni}(\text{SR})_2 < \text{Ni}(\text{SR})_2^{2-} < \text{SR}'\text{S}^-$**  et  $\text{P}(\text{Ph})_2\text{R} < \text{P}(\text{Ph})_2 < \text{bipyridine} \leq \text{Ni}(\text{SR})_2$ . Les ligands en gras correspondent aux données que nous avons établies ou confirmées. Le caractère  $\sigma$ -donneur des nickel-thiolates est bien plus fort que celui des azotes et de certaines phosphines, et cela malgré la présence d'un doublet non liant sur l'atome de soufre responsable de répulsion  $\text{Ni}(\text{d}\pi)\text{-S}(\text{p}\pi)$  (cf Fig. 53): au sein de ces composés, le nickel est au degré d'oxydation +II soit  $\text{d}^8$ . D'après la théorie du champ cristallin, en géométrie plan-carrée, les orbitales  $3\text{d}_{z^2}$ ,  $3\text{d}_{xz}$  et  $3\text{d}_{yz}$  sont occupées. Ce sont elles qui interviennent dans la répulsion  $\text{Ni}(\text{d}\pi)\text{-S}(\text{p}\pi)$ .

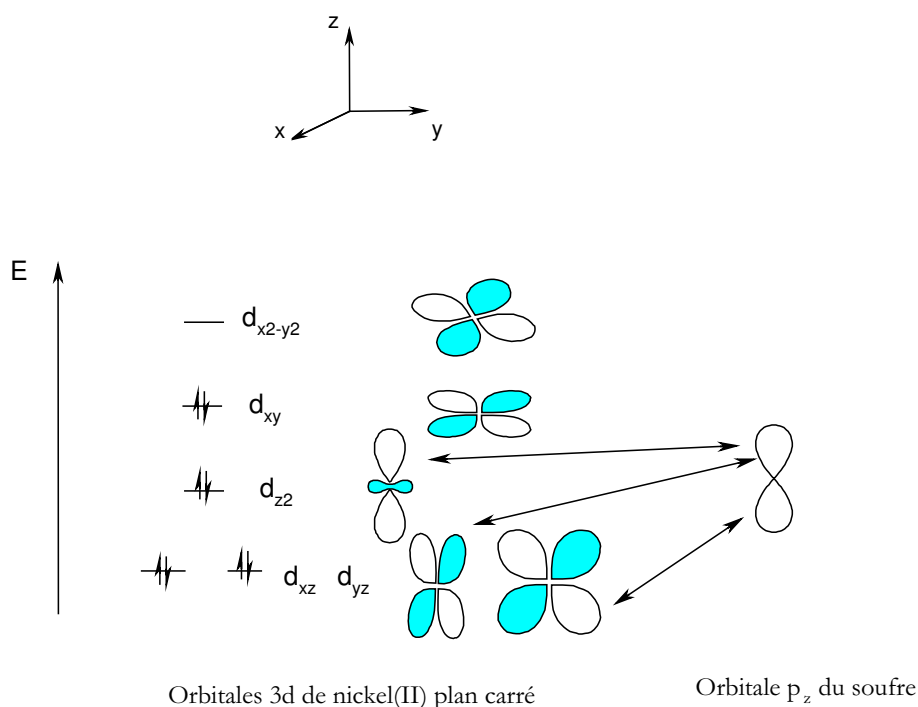


Fig. 53 : Interactions répulsives entre orbitales occupées du nickel et des ligands soufrés

D'autre part, il est intéressant de noter que les complexes  $[\text{«NS}_2\text{»Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  ont des constantes de force des carbonyles très proches dues à la similitude du ligand soufré.

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]$  possède deux bandes carbonyles en infrarouge dans le dichlorométhane, l'une fine (mode de vibration  $A_1$  à  $2124\text{ cm}^{-1}$ ) et l'autre plus large (mode de

vibration dégénéré E à  $2051\text{ cm}^{-1}$ ). La symétrie de ce complexe rend les équations séculaires des ligands carbonyles complexes à résoudre sans approximations. C'est pourquoi nous n'avons pas cherché à déterminer les constantes de forces de ces liaisons  $\text{C}\equiv\text{O}$ .

#### 4) Spectroscopie RMN

Les expériences RMN à deux dimensions et principalement les corrélations proton-carbone (séquences HMBC et HMQC) ont été très utiles pour attribuer les signaux des protons. Comme la plupart des protons ne sont pas adjacents (présence d'hétéroéléments ou de carbones quaternaires), c'est la seule méthode qui puisse les différencier.

Les protons aromatiques du motif *p*-cymène peuvent, à l'instar des ligands carbonyles, servir de sonde de la richesse électronique du ruthénium et via le double pont thiolate, des deux métaux. Plus les ligands du ruthénium sont riches en électrons, plus le ruthénium et le cycle aromatique *p*-cymène le sont et plus les protons aromatiques seront blindés. Dans la série de complexes présentés ici, seule la nature du ligand soufré change. C'est pour les complexes  $[\text{«C}_3\text{S}_2\text{»Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{«NS}_2\text{»Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  que le déplacement chimique de ces protons est le plus élevé : ce sont les plus déblindés. Ces deux composés ont exactement les mêmes déplacements chimiques : les ligands correspondants possèdent donc le même pouvoir donneur.

Complexes	$\delta_1$ (en ppm)	$\delta_2$ (en ppm)	$(\delta_1 + \delta_2)/2$ (en ppm)
$[\text{«C}_3\text{S}_2\text{»Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$	5,87	5,71	5,79
$[\text{«NS}_2\text{»Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$	5,87	5,71	5,79
$[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$	5,85	5,63	5,74
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$	5,73	5,54	5,63
$[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$	5,49	5,44	5,46

Tableau 2 : Comparaison des déplacements chimiques des protons aromatiques du ligand (*p*-cymène) (RMN  $^1\text{H}$  300 MHz, MeOD)

On observe sans surprise que le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  est plus riche en électrons que  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ . Malgré sa charge positive, ce dernier est lui-même plus riche en électrons que le dimère  $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$  dont la richesse électronique est proche des complexes monométalliques à base de ruthénium. Ces résultats confirment les conclusions déduites des données de spectroscopie infrarouge.

### **F) Conclusion:**

Treize nouveaux complexes et deux nouveaux ligands ont été synthétisés. Quatre stratégies ont été suivies :

-la synthèse de complexe nickel-fer dans la continuité de travaux antérieurs s'est révélée difficile et n'a pas permis d'isoler d'espèces stables.

-la synthèse de nouveaux complexes mononucléaires du nickel n'a permis d'isoler qu'un nouveau ligand.

- la synthèse de nouveaux complexes mononucléaires du nickel a permis d'isoler quatre composés et permet des comparaisons intéressantes avec les complexes nickel-ruthénium.

- la synthèse de modèles nickel-ruthénium est en revanche une stratégie originale qui a permis d'isoler un grand nombre de composés. Les complexes organométalliques de ruthénium semblent avoir une plus grande stabilité que ceux du fer quant à la réorganisation de la sphère de coordination. Le contrôle de la réactivité a permis d'isoler des composés dont les structures correspondent assez bien à celles attendues comme cela a été confirmé par diffraction des rayons X.

Les caractérisations des complexes permettent de les classer en trois grandes catégories selon leur richesse électronique:

- les complexes mononucléaires de ruthénium sont les plus pauvres en électrons,

-les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  sont les plus riches en électrons,

-les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  ont une richesse intermédiaire.

Nous avons donc toute une série de composés originaux variés, mais suffisamment proches les uns des autres pour permettre des comparaisons. Nous allons ensuite caractériser l'activité en oxydation ou production d'hydrogène de ces composés afin de mieux comprendre les paramètres gouvernants cette activité.

### **G) Perspectives**

Comme nous l'avons déjà indiqué, il n'existe pas de ligand tétradentate contenant seulement quatre fonctions thiols. C'est un défi synthétique qui n'a pas encore trouvé de réponse. L'utilisation de deux ligands dithiolates peut être envisagée mais les problèmes potentiels décrits précédemment rendront probablement cette approche difficile. Il n'existe pas non plus de ligand tétradentate contenant seulement trois fonctions thiols et une fonction thioéther. Enfin, tous les complexes de nickel à ligand tétradente sont plan-carrés alors que le nickel du site actif des hydrogénases [NiFe] est dans un environnement tétraédrique distordu. Pour remédier au moins partiellement à ces problèmes, la synthèse du ligand 1,4,5-trithia-2-méthyl-2'-(1-thiométhyl)-pentane peut être envisagée.

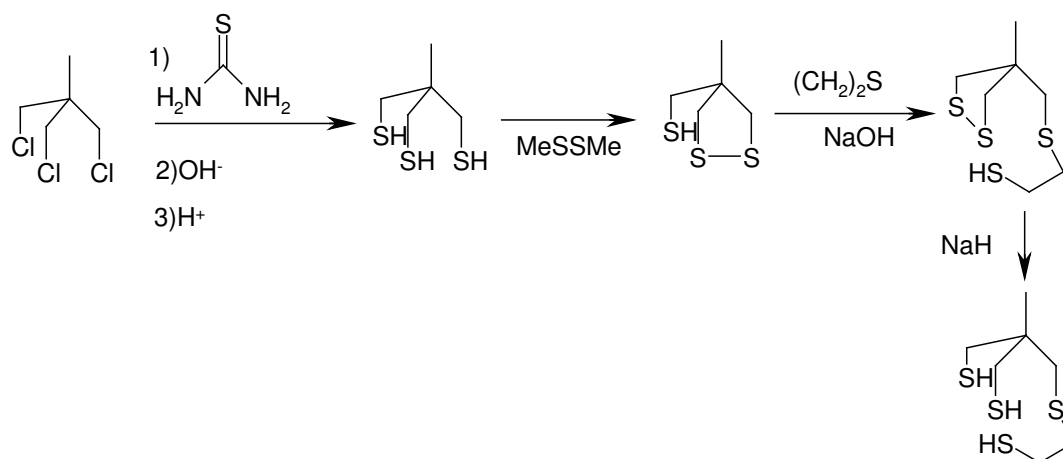
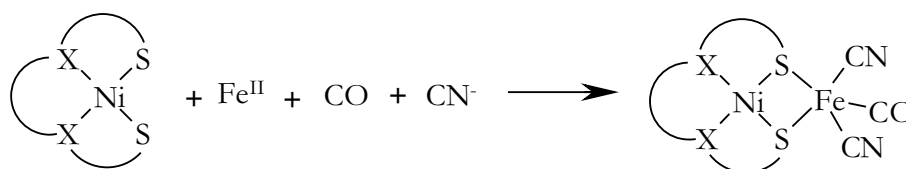


Fig. 54 : Voie de synthèse possible du ligand 1,4,5-trithia-2-méthyl-2'-(1-thiométhyl)-pentane

La réaction entre le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_3\text{Br}]^-$  et  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  permettra peut être d'accéder au complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})]^{2-}$ . Un premier test a montré qu'une réaction avait bien lieu.

Les réactions d'autoassemblages entre un complexe de nickel, du fer et du cyanure sous atmosphère de monoxyde de carbone seraient par ailleurs une manière élégante d'accéder à un complexe du type  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_x]^{y-}$  (cf Fig. 55). Des tests avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  dans des conditions identiques<sup>64</sup> à celles décrites pour la synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{bdt})(\text{CN})_2(\text{CO})]^{2-}$  n'ont pas permis d'isoler un espèce carbonylée. L'utilisation du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  plus nucléophile et aquo-soluble peut être intéressante dans cette perspective.


 Fig. 55 : Vers la synthèse d'un complexe  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CO})_x]^{y-}$  par autoassemblage

De plus, de nombreux autres élargissements de ces travaux sont possibles. La synthèse d'autres complexes nickel-ruthénium permettra d'augmenter la diversité de nos complexes et par là, mieux comprendre et améliorer leur activité:

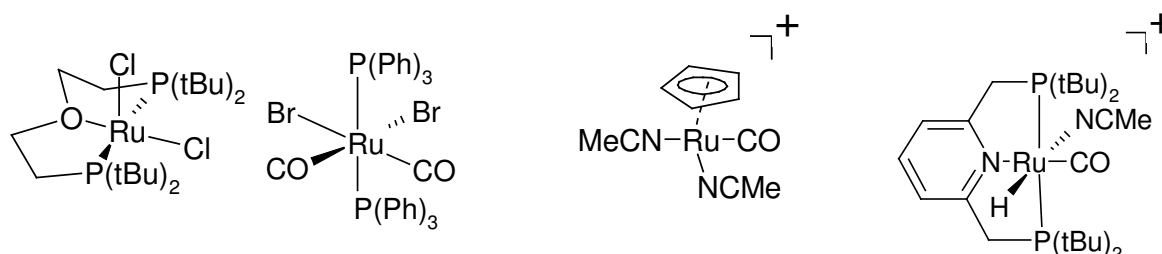


Fig. 56 : Exemple de complexes de ruthénium utilisables pour concevoir des complexes nickel-ruthénium

Le complexe<sup>67</sup>  $[\text{RuCl}_2(\text{POP-tBu})]$  possède un ligand labile et une position vacante mais encombrée. Il peut complexer l'hydrogène et l'azote. Le complexe  $[\text{RuCpCO}(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  est un analogue du complexe de fer  $[\text{FeCp}(\text{thf})(\text{CO})_2]\text{PF}_6$  au sens où il possède le motif  $\{\text{MCp}(\text{CO})\}^+$ , les autres ligands de ces métaux étant labiles. Il peut donc permettre la formation du motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{RuCp}(\text{CO})\}^+$ . La présence de ligands phosphines comme dans les complexes *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$  (où  $\text{dppb} = 1,4\text{-bis(diphénylphosphine)butane}$ )<sup>68</sup>,  $[\text{Ru}(\text{PNP})\text{CO}(\text{CH}_3\text{CN})\text{H}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{RuBr}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  et  $[\text{RuCl}_2(\text{POP-tBu})]$  peut jouer deux rôles:

- Le premier serait de stabiliser un hydruure, beaucoup de catalyseurs d'hydrogénation possédant des phosphines.

- D'autre part, les ligands phosphines peuvent être considérés comme des analogues des cyanures ce qui peut justifier leur utilisation dans ces modèles d'hydrogénases [NiFe].<sup>69</sup>

De récents travaux du laboratoire ont montré que le  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  peut réagir avec un complexe de manganèse lié à une protéine pour conduire au composé  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{OH}_2)]^+$ . L'utilisation d'autres métaux que le ruthénium et le fer peut constituer une suite à ces travaux.



## **Partie expérimentale**

### **1) Solvants et produits**

Les produits organiques, inorganiques et organométalliques proviennent des sociétés Aldrich, Acros, Carlo-Erba, Flucka ou Strem et sont généralement utilisés sans purification. Le chlorure de ruthénium (III) provient presque exclusivement de la société Strem car il est de meilleure qualité. A l'exception de la plupart des étapes de synthèse des ligands, tous les solvants utilisés sont distillés sous argon en présence d'agents desséchants. Pour l'éther, le toluène et le THF on utilise le duo sodium/benzophénone. Ces solvants sont conservés avant distillation sur sodium. Le dichlorométhane, le chloroforme, le pentane et l'acétonitrile sont séchés avec  $\text{CaH}_2$ . Le méthanol est séché avec le méthanolate de magnésium. Les solvants distillés sont conservés moins d'une semaine dans des bouteilles Schlenk.

Les réactions sont faites sous atmosphère d'argon (Air Product) en utilisant les techniques Schlenk standards.<sup>70</sup>

### **2) Appareils:**

#### **a) Chromatographies :**

Les CCM sont réalisées sur plaques de silice Merck 60F254. Les chromatographies préparatives sont effectuées avec du gel de silice SDS 60 (granulométrie 60-200).

#### **b) Analyses élémentaires :**

Elles sont menées par le service de chimie analytique du CNRS à Vernaison.

#### **c) Diffraction des rayons X :**

La résolution des structures cristallographiques a été faite à l'aide d'un diffractomètre à trois cercles Brucker Smart CCD (radiation  $\text{K}\alpha$  (Mo), monochromateur graphite,  $\lambda=0,71073$  Å) au SCIB/DRFMC/CEA-Grenoble en collaboration avec le Dr. J. Pécaut. Le traitement et l'analyse des données ont été effectués à l'aide des logiciels : SAINT, SADABS et SHELXTL 5.03. Les représentations des structures cristallographiques des complexes ont été réalisées avec le logiciel Cache Editor 4.2.1 avec des ellipsoïdes à 30 % de probabilité.

#### **d) Spectroscopie InfraRouge :**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Brucker Vector 22 ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ; laser classe 3A). En solution, une cuve à fenêtre de KBr est utilisée, le spectre du solvant étant soustrait. Les solides sont dissous à 10% dans du KBr et pressés. Les abréviations utilisées pour la description des spectres sont : F : bande de forte intensité, f : bande de faible intensité, l : bande large

#### **e) Spectroscopie UV-visible**

Les spectres UV-visibles ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Carry 1 Bio (Varian) dans des cellules type Schlenk en quartz de 1 et 3 mL d'1 cm d'épaisseur.

#### **f) Spectroscopie RMN:**

Les spectres RMN sont enregistrés sur un appareil Bruker AC300 (300 MHz pour le proton, 76 MHz pour le carbone) avec des tubes standard de 5mm *o.d.*. Les solvants deutérés ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{THF-d}^{10}$ ) sont dégazés par la méthode de « freeze-pump-thaw » ou utilisés tel quel quand les composés ne sont pas sensibles à l'air. Les abréviations utilisées pour la description des spectres sont :  $\delta$ =déplacement chimique mesuré en ppm, J= constante de couplage (en Hz), s=singulet, d=doublet, t=triplet, q=quadruplet, h=heptuplet et m=multiplet.

#### **g) Spectrométrie de masse (ESI-MS)**

Les spectres de masse sont réalisés au SCIB/DRFMC/CEA-Grenoble en collaboration avec Mme C. Lebrun sur un thermoquest Finnigan LCQ à trappe d'ion en utilisant la technique d'ionisation électrospray (ESI-MS) en mode positif ou négatif ( $\text{ESI}^+$  ou  $\text{ESI}^-$ )

### **3) Préparations personnalisées des précurseurs**

#### **a) Synthèse de [Ni(xbsms)]**

##### **Dichlorure de 1,2-di(méthylthiouronium)benzène (sous air)**

Une solution de thiourée (13,04g, 171 mmol) dans 100 mL de méthanol est ajoutée à une solution de 1,2-di(chlorométhyl)benzène (15 g, 85,6 mmol) dans 100 mL d'éthanol. Le milieu est mis à reflux. Un précipité blanc se forme au bout de quelques minutes. La solution devient très pâteuse au fur et à mesure que le composé se forme. Une agitation vigoureuse est nécessaire. Après 45 min à reflux, le ballon est plongé dans de la glace puis le milieu est filtré. Le solide blanc est lavé à l'éthanol puis à l'éther. Le filtrat est évaporé et le solide obtenu est lavé à l'éthanol et à l'éther. Les deux fractions solides sont alors réunies (27,65 g, 98,6%). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,38 (m, 4H, Ph), 4,79 (s,  $\text{S}(\text{NH}_2)_2$  et  $\text{D}_2\text{O}$ ), 4,59 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ )

##### **1,2-dithio-benzène (sous air)**

Une solution de dichlorure de 1,2-di(méthylthiouronium)benzène (27,65 g, 84,4 mmol) dans 100 mL d'eau est ajoutée à une solution de soude (8,3 g, 207 mmol) dans 100 mL d'eau. Après trois heures à reflux, le milieu est neutralisé avec une solution d'acide chlorhydrique 12 M (environ 7 mL). Un précipité blanc se forme et une huile jaune décante. Elle est séparée de la phase aqueuse d'où le produit est extrait trois fois au dichlorométhane. Toutes les phases organiques rassemblées sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et évaporées pour conduire à 14,27 g (99,3%) d'une huile jaune qui cristallise en un solide jaune.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,25 (m, 4H, Ph), 3,85 (d, 4H, J=7,2 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1,84 (t, 2H, J=7,2 Hz, SH).

##### **1,2-bis(4-hydroxy-3,3'-méthyl-2'-thiabutyl)-benzène (sous air)**

Le 1,2-dithiobenzène (14,27g, 83,8 mmol) et le 1-chloro-2-méthyl-2'-propanol (18,19 g, 167,5 mmol) sont dissous dans 250 mL d'éthanol. Cette solution est refroidie par un bain de glace et une solution de NaOH (6,7 g, 167,5 mmol) dans 40 mL d'eau lui est ajoutée. Après 10 minutes d'agitation à 0°C, le milieu est agité 40 minutes à température ambiante. Un précipité de NaCl se forme, il est séparé par filtration puis l'éthanol du filtrat est évaporé. Le produit est alors extrait trois fois au dichlorométhane. Les phases organiques (troubles) réunies sont séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et évaporées pour conduire à 26,04 g (99%) d'une huile jaune.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (en ppm) = 7,23 (m, 4H, Ph), 3,95 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 2,63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,25 (s, 12H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### **1,2-bis(4-chloro-3,3'-méthyl-2'-thiabutyl)-benzène (sous air)**

Une solution de chlorure de thionyle (40 g, 336 mmol) dans 50mL de chloroforme est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1,2-bis(4-hydroxy-3,3-méthyl-2-thiabutyl)-benzène (26,04g, 81,89 mmol) dans 40 mL de chloroforme (dégagement gazeux important). Après une heure d'agitation, le solvant et le chlorure de thionyle sont évaporés sous vide. 25,06 g d'une huile jaune sont obtenus (84,4%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (en ppm) = 7,38 (m, 4H, Ph), 4,16 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 3,04 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,76 (s, 12H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### **Dichlorure de 1,2-bis(4-thiouronium-3,3'-méthyl-2'-thiabutyl)-benzène (sous air)**

Une solution de thiourée (11,04 g, 145 mmol) dans 25 mL de méthanol est ajoutée à une solution de 1,2-bis(4-chloro-3,3'-méthyl-2'-thiabutyl)-benzène (25,06 g, 72,8 mmol) dans 25 mL d'éthanol. Le milieu est mis à reflux. Un précipité blanc se forme au bout de quelques minutes. La solution devient très pâteuse au fur et à mesure que le composé se forme. Une agitation vigoureuse est nécessaire. Après 30 min à reflux, le ballon est plongé dans la glace puis filtré. Le solide blanc est lavé à l'éthanol puis à l'éther. Le filtrat est évaporé et le solide obtenu est lavé à l'éthanol et à l'éther. Les deux fractions solides sont alors réunies (36,6 g, 72,2%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ (en ppm) = 7,38 (m, 4H, Ph), 4,79 (s, S(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>O), 4,04 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 3,49 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,53 (s, 12H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### **1,2-bis(4-thio-3,3'-méthyl-2'-thiabutyl)-benzène: H<sub>2</sub>xbms**

310 mg de soude (7,75 mmol) et 980 mg de dichlorure de 1,2-bis(4-thiouronium-3,3'-méthyl-2'-thiabutyl)-benzène (1,94mmol) sont dissous dans 10 mL d'eau. La solution devient rose. Après 2h30 minutes d'agitation à température ambiante, le milieu est neutralisé par de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit est extrait trois fois au chloroforme. Les solvants sont évaporés pour conduire à 612 mg (90,7%) d'un solide rose.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (en ppm) = 7,28 (m, 4H, Ph), 3,85 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 2,78 (d, 4H, J= 7,8Hz, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,66 (t, 2H, J= 7,8Hz, SH), 1,41 (s, 12H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### **[Ni(xbms)]**

Un équivalent de dichlorure de 1,2-bis(4-thiouronium-3,3-méthyl-2-thiabutyl)-benzène (274 mg, 0,544mmol) un équivalent d'acétylacétonate de nickel (II) (150 mg, 0,583 mmol) et deux équivalents d'hydroxyde de tétraméthylammonium (197 mg, 1,08 mmol) sont dissous dans 50 mL d'éthanol. Le milieu est agité à 76°C en Schlenk fermé pendant 1 h. Un précipité bleu se forme, il est séparé par filtration. Le solvant du filtrat est évaporé et le solide brun obtenu est extrait trois fois au dichlorométhane. Le volume des fractions d'extractions réunies est réduit à 5 mL et cette solution est chromatographiée sur colonne de gel de silice (éluant: acétonitrile). Le seul produit brun qui migre est collecté. Après évaporation du solvant, 100 mg d'un solide brun est isolé (42%)

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,29 (m, 4H, Ph), 3,84 (s, 4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 2,20 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,21 (s, 12H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

### **b) Synthèse de $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})]$**

#### **$N,N'$ -éthylènebis(2-bromoisobutyramide) (sous air)**

Une solution d'éthylènediamine (10 mL, 149 mmol) et de pyridine (24 mL, 296 mmol) dans 40 mL de chloroforme est ajoutée goutte à goutte à une solution de bromure de 2-bromoisobutyryle (37 mL, 299 mmol) refroidie par un bain de glace. L'addition s'accompagne d'un dégagement de vapeurs blanches ainsi que de la formation d'un précipité blanc. Une dizaine de minute après la fin de l'addition, le bain de glace est retiré et le mélange agité à température ambiante pendant 16h. Le solvant est alors évaporé, le solide obtenu lavé trois fois à l'eau et avec un peu d'éther pour donner 40,55g d'un solide blanc (76%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,12 (s, 1, 2H, NH), 3,45 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,93 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ )

#### **$N,N'$ -éthylènebis(2-(benzylthio)isobutyramide) (sous air)**

Le phénylméthanethiol (35,4 mL, 301mmol) est agité 30 minutes dans 100 mL d'éthanol en présence de potasse (16,82 g, 300 mmol), puis le  $N,N'$ -éthylènebis(2-bromoisobutyramide) (40,55g, 113,3mmol) est ajouté. Le milieu est mis à reflux pendant 16 h puis après refroidissement à température ambiante quatre volumes d'eau sont ajoutés. Un solide blanc précipite, il est séparé par filtration, lavé trois fois à l'eau puis avec un peu d'éther. Afin d'enlever l'excès de phénylméthanethiol, le brut est filtré sur gel de silice en éluant au dichlorométhane (En CCM,  $R_{f\text{BnSH}}=0,9$  et  $R_{f\text{produit}}=0,1$ ) ce qui permet d'isoler 40,8g d'un solide blanc (80%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,12 (s, 1, 2H, NH), 3,71 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3,17 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,50 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ )

#### **$N,N'$ -éthylènebis(2-(acétylthio)isobutyramide)**

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant à azote liquide, du sodium métallique (environ 9,5g, 413 mmol) est ajouté en petites portions à une suspension de  $N,N'$ -éthylènebis(2-(benzylthio)isobutyramide) (40,2 g, 90,95 mmol) dans 50 mL d'ammoniac liquide à  $-78^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que la couleur bleue persiste 15 minutes. Le bain à  $-78^\circ\text{C}$  formé par un mélange azote liquide/acétone est alors enlevé et le milieu est laissé à reflux 30 minutes. Le réfrigérant contient le même bain à  $-78^\circ\text{C}$ . Un excès de chlorure d'ammonium est alors ajouté pour détruire l'excès d'agents réducteurs. L'ammoniac est évaporé et le résidu solide est dissous dans 30 mL de méthanol et refroidi à  $0^\circ\text{C}$ . 80 mL d'anhydride acétique sont ajoutés puis le milieu est agité 2 heures à température ambiante. 300 mL d'eau sont ajoutés sous air car le composé n'est plus sensible à l'oxygène et à l'eau. Le méthanol est ensuite évaporé et le produit est extrait 5 fois au dichlorométhane. Les phases organiques rassemblées sont évaporées pour conduire à une huile jaune qui contient encore des traces d'acide acétique. Elle est donc chromatographiée sur colonne de gel de silice (éluant: acétate d'éthyle). Après évaporation des différentes fractions récoltées, 8,9 g d'un solide blanc est obtenu (28%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,12 (s, 1, 2H, NH), 3,35(s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 2,28 (s, 6H,  $\text{COCH}_3$ ), 1,57(s,12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )

### **$(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})]$**

Une solution contenant 628 mg de *N,N'*-éthylènebis(2-(acétylthio)isobutyramide) (1,81 mmol), 548 mg de potasse (9,75 mmol) et 764,2 mg de bromure de tétraéthylammonium (3,6 mmol) dans 40 mL de méthanol est agitée 1 heure. Une solution d'acétate de nickel (II) hydraté (450 mg, 1,81 mmol) dans 20 mL de méthanol est ajoutée goutte à goutte en 20 minutes provoquant la coloration de la solution en un rouge intense. Après une heure d'agitation, le solvant est évaporé et le solide rouge obtenu est extrait à l'acétonitrile. Le solvant est évaporé puis le solide est de nouveau extrait à l'acétonitrile. Cette opération est effectuée une troisième fois. Cette solution est alors mise à cristalliser par diffusion d'éther. Des cristaux rouges se forment et les différentes récoltes permettent d'isoler 335 mg d'un solide rouge (32%)

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 3,63 (t, 16H,  $\text{NCH}_2$ ), 3,09 (s, 4H,  $\text{C(O)NCH}_2$ ), 1,41 (m, 26H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$  et  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )

### c) Le complexe<sup>20</sup> [Ni(tp added)]

#### 1,8-dichloro-3,6-dithiaoctane\* (sous air)

499 mg de 3,6-dithiaoctan-1,8-diol (2,65 mmol) sont dissous dans 20 mL de chloroforme. Une solution de 1,224 g de chlorure de thionyl (10,28 mmol, 3,9 éq) dans 10 mL de chloroforme est ajoutée goutte à goutte au moyen d'une ampoule à addition. Le milieu est ensuite agité 2 h à température ambiante puis le solvant est évaporé pour former 579 mg (99%) d'un solide blanc\*.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 2,87 (t, 4H,  $\text{ClCH}_2$ ), 2,74 (t, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2,11 (s, 4H,  $\text{SCH}_2$ ).

#### 1,8-diiodo-3,6-dithiaoctane\* (réaction sous argon et traitement sous air)

100,6 mg de 3,6-dithiaoctan-1,8-diol (0,551 mmol), 658 mg de diiode (2,59 mmol, 5 éq), 186 mg d'imidazole (2,73 mmol, 5 éq) et 700 mg de triphénylphosphine (2,66 mmol, 5 éq) sont dissous dans 10 mL de toluène sous argon. Après 45 minutes d'agitation à température ambiante sous argon, une solution de sulfate d'ammonium est ajoutée sous air. Le produit est extrait par 20 mL d'éther puis 2x20 mL de dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées avec 20 mL d'une solution saturée de NaCl, puis séchées sur sulfate de magnésium. Après filtration, les solvants sont évaporés. Le solide blanc obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice (éluant : chloroforme/cyclohexane : 1/3, CCM :  $R_f^{\text{diiodo}}=0,3$  ;  $R_f^{\text{PPH}_3}\approx R_f^{\text{imidazole}}\approx 0,5$ ).

Après évaporation des solvants des fractions réunies, 110 mg d'un solide blanc\* est obtenu (54,8%). Ce solide se colore en brun au bout de quelques mois si il est conservé à température ambiante.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 3,29 (t, 4H,  $\text{ClCH}_2$ ), 3,01 (t, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2,77 (s, 4H,  $\text{SCH}_2$ ).

#### 2-diphénylméthylthiol

496 mg de 2-diphénylchlorométhane (2,45 mmol) et 185,6 mg de thiourée (2,44 mmol) sont dissous dans 20 mL de THF dans un tube de Schlenk. Le milieu est agité 2 h à 70 °C puis le solvant est évaporé. Le résidu solide est lavé au chloroforme puis séché. 236 mg de NaOH (5,9 mmol, 2,4 éq) sont alors ajoutés suivis par 40 mL d'eau. Le milieu est agité 2h30 à 100°C. Le milieu est alors filtré, extrait par 3x20 mL de chloroforme. Le solvant des phases organiques réunies est évaporé pour conduire à 166 mg d'un solide blanc (39 %).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,32 (m, 10 H, Ph), 5,44 (d, 1H,  $J=4,8$  Hz,  $\text{PhCH}$ ), 2,26 (d, 1H,  $J=4,8$  Hz,  $\text{SH}$ ).

#### 2-diphénylméthylthiotétrahydro-2H-pyrane

114 mg de 2-diphénylméthylthiol (0,57 mmol), 232 mg de 2,4-dihydropyrane (2,75 mmol, 4,8 éq) et 17 mg de tosylate de pyridinium (0,06 mmol, 0,1 éq) sont dissous dans 3 mL de dichlorométhane dans un tube de Schlenk sous argon et agités pendant 30h. Le composé n'est

alors plus sensible à l'air, 20 mL d'éther sont ajoutés. La phase organique est lavée par 3x20 d'une solution saturée de NaCl, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du solvant, 119 mg de produits sont obtenus (73%).

### **1,12-dipyran-2,2',11,11'-tétraphtényl-1',5,8,12-tétrathiadodécane**

310 mg de 2-diphénylméthylthiotétrahydro-2*H*-pyrane (1,09 mmol) sont dissous dans 2 mL de THF. Cette solution est refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$  et 700  $\mu\text{L}$  de *n*-butyllithium 1,55M (1,09 mmol) est ajouté goutte à goutte à cette solution. La solution devient jaune et un précipité se forme. On laisse alors la température remonter à  $0^{\circ}\text{C}$ , la solution devenant orange. Elle est alors de nouveau refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$  puis une solution de 217,4 mg de 1,8-diiodo-3,6-dithiaoctane\* (0,54 mmol, 0,5 éq) dans 3 mL de THF est ajoutée goutte à goutte. La température remonte lentement pendant 1 heure puis l'agitation est maintenue 1 h à température ambiante. Le précipité a disparu. Les solvants sont évaporés. Le traitement s'effectue ensuite sous air : de l'eau et du dichlorométhane sont ajoutés. Après décantation, le produit est extrait deux fois de la phase organique par du dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et les solvants évaporés. Le solide est ensuite filtré sur silice pour former 184 mg de produit (27 %).

\* Attention : Le 1,8-diiodoocta-3,6-dithia-ane ou le 1,8-dichloroocta-3,6-dithia-ane (appelé aussi sesquimourtarde) sont des analogues du gaz moutarde. Ce sont des vésicants puissants à manipuler avec précautions. En cas de contact cutané, il faut rapidement et longuement tremper la zone touchée dans de l'eau de Javel (solution concentrée diluée quatre fois). La verrerie ainsi que tous les instruments ayant été en contact avec ces produits doivent être trempés dans de l'eau de Javel (solution concentrée diluée quatre fois) pendant au moins 16h.

### **PPN[Fe(CO)<sub>4</sub>(CN)]**

Un mL de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (7,62 mmol) et 1,08 g de KCN<sup>f</sup> (16,6 mmol) sont dissous dans 10 mL de méthanol. Le milieu est chauffé à  $60^{\circ}\text{C}$  pendant 24h dans un tube de Schlenk. Pendant les 6 premières heures, il est ouvert toutes les heures pour éviter de trop fortes surpressions de CO. Un léger précipité se forme. Il est séparé par filtration. Le solvant du filtrat est évaporé et le solide est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat est orange et le solide blanc. Le solide est séché, pesé (1,31 g, 5,62 mmol) et un équivalents de PPNCl est ajouté (3,2 g, 5,6 mmol). Cinq mL de méthanol sont alors ajoutés, le milieu est agité une dizaine de minutes puis filtré. Après séchage du solide, 3,6g d'une poudre blanche sont isolés (61%).

IR:(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{\text{CN}} = 2109$  (f),  $\nu_{\text{CO}} = 2039$  (F),  $1929\text{ cm}^{-1}$  (F)

### **PPN[Fe(CO)<sub>3</sub>(CN)<sub>2</sub>Br]:**

3,6 g de PPN[Fe(CO)<sub>4</sub>(CN)] (4,91 mmol) et 1 g de BrCN (9,44 mmol) sont dissous dans 25 mL de THF. Le milieu est agité 2 h à température ambiante. Un léger précipité est présent. Il est séparé par filtration sur gel de silice. Le milieu est concentré et filtré au moyen d'une canule. La sortie de la canule donne dans un tube de Schlenk contenant du pentane. Le filtrat cristallise au fur et à mesure qu'il entre en contact avec la solution de pentane. Les cristaux sont séparés par filtration puis séchés pour former un solide orangé.

IR:(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{\text{CN}} = 2138$  (f) et  $2124$  (f),  $\nu_{\text{CO}} = 2099$  (F),  $2060$  (F),  $2037\text{ cm}^{-1}$  (F)

---

<sup>f</sup> Les sels de cyanures sont très toxiques (pour KCN :DL<sub>50</sub> chez le rat=10mg/kg). La verrerie doit être plongée dans un bain d'eau de Javel plusieurs heures afin de détruire les cyanures par formation d'isocyanates.

### Synthèse du [Ru(*p*-cymène)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (sous air)

Du RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (2,02 g, 9,7mmol) et de l'α-phelandrène (11,1 mL, 96mmol) sont dissous dans 100 mL d'éthanol et agités à reflux pendant 4h. La solution devenue rouge translucide est placée 16h au congélateur. Un précipité rouge se forme et il est séparé par filtration. Après séchage à la pompe à vide, 800 mg de produit sont récoltés (26%). Le filtrat peut être remplacé au frigo afin d'améliorer le rendement.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (en ppm) = 5,45 (d, 2H, J= 6Hz, Ar), 5,31(d, 2H, J= 6Hz, Ar), 2,82 (1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, h, J=7,2 Hz), 2,13 (3H, Ru-ArCH<sub>3</sub>, s), 1,25 (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, d, J=7,2 Hz);

### [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>n</sub>:

500 mg de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O de chez Strem (≈ 2,4mmol) sont dissous dans 10 mL d'acide formique dégazé. Sous flux d'argon, le milieu est agité à 105 °C pendant 6h15, temps au bout duquel le milieu devient jaune translucide. Le solvant est évaporé pour donner 540 mg d'un solide jaune pale(98%).

Il arrive fréquemment que le milieu ne devienne pas jaune (la couleur verte est aussi observée) au bout de ce laps de temps. Le chauffage peut alors être maintenu jusqu'à 48 h pour obtenir le changement de coloration. Généralement dans ces cas là, une portion importante de [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup> est aussi présente. Parfois cette solution ne change jamais de couleur...

IR:(MeOH): ν<sub>CO</sub>= 2041 cm<sup>-1</sup> (F) et 1998 cm<sup>-1</sup> (F),

## 4) Synthèses originales

### Synthèse du complexe [Ni(xbsms)Fe(Cp)(CO)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>

Les complexes [Fe(Cp)(CO)<sub>2</sub>(thf)] (51,8 mg, 0,154 mmol) et [Ni(xbsms)] (61,4 mg, 0,152 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de dichlorométhane. Après cinq minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le composé est extrait au THF, concentré puis précipité à l'éther. Le solide rouge (83 mg, 0,124 mmol, 82%) est alors isolé par filtration.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (en ppm) =7,35 (4H, s,Ar), 5,31 (5H, Cp, s), 4,11 (2H, ArCH<sub>2</sub>S, s (large)), 3,93(2H, ArCH<sub>2</sub>S, s (large)), 2,90 (2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>, d, J<sub>AB</sub>=22,5Hz), 2,36(2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>, d, J<sub>AX</sub>=21Hz), 1,76 (6H, -CH<sub>3</sub>, s), 1,74 (6H, -CH<sub>3</sub>, s).

IR:(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>CO</sub>= 2053 (F), 2004 cm<sup>-1</sup> (F);

ESI-MS: m/z = 579 ([Ni(xbsms)FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) et m/z = 523 ([Ni(xbsms)FeCp]<sup>+</sup>)

### Synthèse du complexe [NiCl(xbsms)RuCl(CO)<sub>3</sub>]

Les complexes [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)] (126 mg, 0,38 mmol) et [Ni(xbsms)] (157mg, 0,39 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de dichlorométhane. Après cinq minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Du chloroforme est ajouté (dissolution totale) et du pentane est ajouté. Un précipité rouge est séparé par filtration. Le filtrat vert est mis à cristalliser à 4°C. 35 mg (0,04 mmol, 10%) de cristaux verts correspondant à [NiCl(xbsms)RuCl(CO)<sub>3</sub>].2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M=829,15) sont isolés.

ESI-MS: m/z = 625 (100%) [M-Cl]

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (en ppm) =140 (l), 120 (l), 10,04, 9,30, 7,29, 5,28, 3,73, 2,12, 1,84.



### Synthèse de (Me)<sub>2</sub>xbsms

H<sub>2</sub>xbsms (196 mg, 0,56 mmol) et deux équivalents de soude (46,1 mg, 1,15 mmol) dans le diméthylformamide sont agités 45 minutes à température ambiante. Le milieu devient rose puis jaune. L'iodométhane est ensuite ajouté (0,105 mL, 1,68 mmol). La solution devient jaune foncé puis s'éclaircit progressivement. L'agitation est maintenue 2h30 puis le solvant est évaporé. Le brut est passé sur colonne (éluant : cyclohexane/chloroforme : 3/1 ; R<sub>f</sub> (Me)<sub>2</sub>xbsms= 0,3). Après récolte des fractions contenant (Me)<sub>2</sub>xbsms, le milieu est évaporé pour donner 60 mg d'une huile (28,6%)

ESI-MS:  $m/z$  (%) : 375 [M+H]<sup>+</sup>;

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (en ppm)= 7,20 (4H, m, Ar), 3,91 (4H, s, PhCH<sub>2</sub>S), 2,83 (4H, s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,16 (6H, s, SCH<sub>3</sub>), 1,44 (6H, s, CH<sub>3</sub>)

### Synthèse du complexe [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]Cl

Les complexes [Ru(*p*-cymène)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (101 mg, 0,160 mmol) et [Ni(xbsms)] (128mg, 0,318 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de dichlorométhane. Après cinq minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le brut est purifié par passage sur une colonne de gel de silice (éluant : acétonitrile:méthanol, 10:1 (v/v)). Seule la première fraction colorée (rouge) est récoltée. Après évaporation du solvant, une poudre rouge correspondant à [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]Cl. 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.2,5 H<sub>2</sub>O est obtenue (158mg, 74%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (en ppm) =7,28 (4H, s, Ar), 5,73 (2H, Ru-Ar, d, J=5,7Hz), 5,54 (2H, Ru-Ar, d, J=5,7Hz), 5,33 (2H, ArCH<sub>ax</sub>HeqS, d, J<sub>AX</sub>=12Hz), 3,87 (2H, ArCH<sub>eq</sub>HaxS, d, J<sub>AX</sub>=12Hz), 3,02(2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC<sub>Heq</sub>Hax, d, J<sub>AX</sub>=12Hz); 2,51 (1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>Ar</sub>, h, J=6,9 Hz), 2,50 (2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC<sub>Heq</sub>Hax, d, J<sub>AX</sub>=12Hz), 2,12 (3H, Ru-ArCH<sub>3</sub>, s), 1,72 (6H, s, CH<sub>3</sub>ax), 1,45 (6H, -CH<sub>3</sub>eq, s), 1,21 (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, d, J=6,9 Hz);

<sup>13</sup>C RMN (76 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$ = 22,0((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr), 26,7 (CH<sub>3</sub>eq), 25,9 (CH<sub>3</sub>ax), 34,2(ArCH<sub>2</sub>S), entre 47 et 49 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 64,1(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 85,0, 85,0(Ru-Ar) 132,3, 131,9, 130,4 (Ar),

ESI-MS:  $m/z$  (%) : 675 [M]<sup>+</sup>; Analyse élémentaire : calculé pour C<sub>26,5</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>3</sub>NiO<sub>2,5</sub>RuS<sub>4</sub>: C 44,04, H5,22, Cl 13,83, Ni 7,38, Ru 12,71, S 16,13; expérimental : C 40,19, H 5,34, Cl 12,56, Ni 7,32, Ru 11,66, S 13,21.

UV : 453 nm ( $\epsilon$ =706 l/mol/cm), 337 ( $\epsilon$ = N.D. >1000 l/mol/cm)

Conductance (acétonitrile, 6.10<sup>-4</sup>M): 126,3  $\mu$ S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>.

### Synthèse du complexe [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]BF<sub>4</sub>

Les composés [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]Cl (14 mg, 0,021 mmol) et AgBF<sub>4</sub> (4,0 mg, 0,023 mmol) sont mélangés dans 3 mL de dichlorométhane et agités 30 minutes à température ambiante. Le milieu est alors filtré (précipité blanc d'AgCl). Le filtrat est tiré à sec. Le spectre RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD) de ce composé est identique à [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]Cl. Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution de chloroforme/pentane à 4°C.

### Synthèse du complexe [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Les complexes [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (82 mg, 0,36 mmol) et [Ni(xbsms)] (144 mg, 0,358 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de méthanol\*. Après trente minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le brut est purifié par passage sur une colonne de gel de silice (éluant : dichlorométhane). Seule la première fraction colorée (rouge) est récoltée. Après évaporation du solvant, une poudre rouge correspondant à [Ni(xbsms) Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. H<sub>2</sub>O (208mg, 93%) est isolée.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 7,68 (4H, m); 5,22 (2H, ArCH<sub>ax</sub>HeqS, d, J<sub>AX</sub>=12Hz), 3,50 (2H, ArCH<sub>eq</sub>HaxS d, J<sub>AX</sub>=12Hz), 3,18 (2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC<sub>Heq</sub>Hax, d, J<sub>AX</sub>=12Hz); 2,33 (2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC<sub>Heq</sub>Hax, d, J<sub>AX</sub>=12Hz), 1,77 (6H, s, CH<sub>3</sub>ax), 1,53 ppm (6H, s, -CH<sub>3</sub>eq); <sup>13</sup>C RMN (76

MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27,03 (CH<sub>3</sub>eq), 27,78 (CH<sub>3</sub>ax), 34,33 (ArCH<sub>2</sub>S), 46,40 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 63,18 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 130,89, 132,40, 134,57 (Ar), 194,04 ppm (M-CO); IR:(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{\text{CO}}$  = 2053 (F), 1990 cm<sup>-1</sup> (F); Analyse élémentaire: calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>S<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NiRuCl<sub>2</sub>: C 33,29, H 4,04, S 19,75, Ni 9,04; Expérimental: C 33,30, H 4,20, S 17,62, Ni 7,77. Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution de chloroforme/pentane à 4°C.

UV : 537 nm ( $\epsilon$  = 252 l/mol/cm), 420-430 ( $\epsilon$  = N.D.), 266 ( $\epsilon$  = N.D. > 1500 l/mol/cm)

Conductance (acétonitrile, 6.10<sup>-4</sup>M): 16,2  $\mu$ S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>.

\*Le dichlorométhane peut aussi être utilisé lorsque la préparation de [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> s'y dissous...

### Synthèse du complexe [NEt<sub>4</sub>][Ni(emi)Ru(*p*-cymène)Cl]

Les complexes [Ru(*p*-cymène)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (37,5 mg, 0,118 mmol) et [NEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ni(emi)] (69 mg, 0,119 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de dichlorométhane. Après trente minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Du THF est ajouté, le milieu est filtré. Du pentane est ajouté au filtrat. Cette solution est mise à cristalliser. De petits cristaux rouges sont obtenus avec un rendement de 71% (60 mg.).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (en ppm) = 5,49 (2H, Ru-Ar, d, J=6 Hz), 5,44 (2H, Ru-Ar, d, J=6 Hz), 3,35 (8H, m, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>), 2,78 (1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, h, J=7,2 Hz), 2,11 (3H, Ru-ArCH<sub>3</sub>, s), 1,57 (4H, s, NCH<sub>2</sub>), 1,3 (24 H, m, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CS et N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1,12 (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, d, J=7,2 Hz);

<sup>13</sup>C RMN (76 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$ (en ppm) = 85,98 ; 82,53 (Ar), 52,78 ; 52,74 ; 52,69 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>), 32,16 ou 30,57 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CS) 28,60 (NCH<sub>2</sub>), 21,73 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr), 17,56 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr), 7,05 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>)

UV : 523 nm ( $\epsilon$  = 198 l/mol/cm), 430 ( $\epsilon$  = 263 l/mol/cm), 353 et 240 ( $\epsilon$  = N.D.)

### Synthèse du complexe [NEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ni(emi)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Les complexes [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (12,4 mg, 0,054 mmol) et [NEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ni(emi)] (30 mg, 0,052 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de dichlorométhane. Après cinq minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Un solide rouge est obtenu.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (en ppm) = 3,47 (16H, m, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>), 3,16 (4H, s, NCH<sub>2</sub>), 1,62 (12 H, m, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CS), 1,38 (24H, m, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>);

UV : 517 nm ( $\epsilon$  = 185 l/mol/cm), 390-410 nm ( $\epsilon$  = N.D.)

### Synthèse du complexe [«C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>»Ru(*p*-cymène)Cl]Cl

Le complexe [Ru(*p*-cymène)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (166 mg, 0,524 mmol) et le ligand «C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>» (151 mg, 0,524 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de dichlorométhane. Après une heure d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le brut est purifié par passage sur une colonne de gel de silice (éluant : méthanol (rien ne passe au dichlorométhane et à l'acétonitrile). Une partie du composé reste bloquée sur la silice après élution au méthanol. Seule la première fraction colorée (rouge) est récoltée. Après évaporation du solvant, une poudre orange correspondant à [«C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>»Ru(*p*-cymène)Cl][Cl] (187mg, 60%) est isolée.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pics larges.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, MeOD-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (en ppm) = 7,47 (10H, m, Ar), 5,87 (2H, Ru-Ar, d, J=6Hz), 5,71 (2H, Ru-Ar, d, J=6Hz), 4,32 (4H, PhCH<sub>2</sub>S, dd, J<sub>AB</sub>=12,9Hz,  $\nu_A$ =5,36 ;  $\nu_B$ =5,29), 2,8 (4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, m), 2,77 (1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, m), 2,32 (2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, m), 2,26 (3H, Ru-ArCH<sub>3</sub>, s), 1,35 (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, d, J=7,2 Hz);

<sup>13</sup>C RMN (76 MHz, MeOD-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (en ppm) = 134,77 ; 130,64 ; 129,72 ; 129,43 ; 129,20 (Ar), 88,29; 87,86 (Ru-Ar), entre 47 et 50 (caché par signal solvant) (4H, PhCH<sub>2</sub>S), 31,55; 30,39; 30,24 ; 29,70, ( (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22,06 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr), 17,86 (Ru-ArCH<sub>3</sub>).

UV : 351 nm ( $\epsilon$  = 886 l/mol/cm), 429 (N.D.)

Analyse élémentaire: calculée pour  $C_{29}H_{38}S_2O_2RuCl_6$ : C 45,56, H 5,01, S 8,4, Cl 27,82, Ru 13,21; Expérimental: C 42,25%, H 4,41%, S 7,86, Cl 24,56, Ru 11,37

Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution de dichlorométhane/pentane à 4°C.

### Synthèse du complexe $[\ll C_3S_2 \gg Ru(CO)_2Cl_2]$

Le complexe  $[Ru(CO)_2Cl_2]_n$  (219 mg, 0,961 mmol) et le ligand  $\ll C_3S_2 \gg$  (274 mg, 0,951 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk contenant 5 mL de méthanol. Après une heure d'agitation à température ambiante, le milieu est filtré, le solvant du filtrat est évaporé. Le brut est purifié par passage sur une colonne de gel de silice (éluant : dichlorométhane). Seule la première fraction colorée (jaune pâle) est récoltée. Après évaporation du solvant, une poudre jaune pâle correspondant à  $[\ll C_3S_2 \gg Ru(CO)_2Cl_2]$  (132 mg, 26,7%) est isolée.

$^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (en ppm) = 7,37 (10H, m, Ar), 4,23 (4H, s,  $PhCH_2S$ ), 2,83 (4H, m,  $CH_2CH_2S$ ), 2,13 (2H, , m,  $CH_2CH_2S$ );  $^{13}C$  RMN (76 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ = 191,93 ( $\underline{CO}$ ), 130,42; 130,00; 129,72; 129,54; 129,39 (Ar); 41,77 ( $Ph\underline{CH_2}S$ ); 28,49 ( $CH_2\underline{CH_2}S$ ); 24,19 ( $\underline{CH_2CH_2}S$ );

IR:( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CO}$  = 2074 (F), 2007  $cm^{-1}$  (F)

Analyse élémentaire: calculée pour  $C_{21,5}H_{23,2}S_2O_2N_{0,9}RuCl_{2,5}$ : C 43,99, H 4,06, S 11,16, Cl 15,42, Ru 17,59; Expérimental: C 43,83%, H 4,13%, S 11,44, Cl 13,77, Ru 17,66

UV : 381 nm ( $\epsilon$ =295 l/mol/cm)

### Synthèse du *N*-benzyl-1,2-diphényl-2',6-dithia-4azaheptane (sous air)

Un équivalent de chlorure de benzylammonium (1,14g, 7,94 mmol ( $M=143,61$ )), deux équivalents de thiobenzène (1,86 mL, 15,76 mmol), 4,7 équivalents de carbonate de potassium (5,2g; 37,6 mmol) sont dissous dans 16 mL d'une solution aqueuse de formaldéhyde 37%. Le milieu est agité 24 h à température ambiante. Une huile jaune décanse à la surface. Elle est séparée. La phase organique est extraite avec 3x 10 mL de dichlorométhane. Les phases organiques réunies contiennent un fin précipité blanc. Un lavage par 10 mL d'eau distillé permet de le séparer. La phase organique est ensuite lavée avec 3x10 mL d'une solution (presque) saturée de carbonate de potassium. Le brut est ensuite purifié par filtration sur une colonne de gel de silice (éluant : dichlorométhane : pentane 10:1 (v/v) ( $R_{f\text{produit}}=1$ )) afin de le séparer d'un second produit jaune qui ne migre pas ( $R_f=0$ ). Après évaporation du solvant, une huile jaune, visqueuse et malodorante (2,542g, 84,4%) est isolée.

$^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (en ppm) = 7,3 (15H, m); 3,91 (4H,  $NCH_2S$ , s); 3,83 (2H,  $Ph-CH_2N$ , s); 3,72 (4H,  $Ph-CH_2S$ , s)  $^{13}C$  RMN (76 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (en ppm)= 36,60 ( $Ph-\underline{CH_2}S$ ), 56,17 ( $Ph-\underline{CH_2}N$ ), 56,67 ( $N\underline{CH_2}S$ ), 127,78 , 128,24, 129,37, 129,76, 130,05, 139,64 (Ar).

### Synthèse du complexe $[\ll NS_2 \gg Ru(CO)_2Cl_2]$

Le complexe  $[Ru(CO)_2Cl_2]$  (135,2 mg, 0,593 mmol) et le *N*-benzyl-1,2-diphényl-2',6-dithia-4-azaheptane (220 mg, 0,579 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk avec 5 mL de méthanol. Après une heure d'agitation à température ambiante, le milieu est filtré, le solvant du filtrat est évaporé. Le brut est purifié par passage sur une colonne de gel de silice (éluant : dichlorométhane,  $R_f=0,3$  en CCM). Seule la première fraction colorée (jaune pâle) est récoltée. Après évaporation du solvant, 30 mg d'un solide jaune sont isolés (8,9%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (en ppm) = 7,3 ; 7,19 ; 7,12(15H, Ar, m), 4,39 ( $NCH_2S$ , s, l), 4,20 (4H,  $Ph-CH_2S$ , s), 3,91 (2H,  $Ph-CH_2N$ , s); )  $^{13}C$  RMN (76 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (en ppm)= 41,65 ( $Ph-\underline{CH_2}S$ ), 57,02 (ou 58,80) ( $Ph-CH_2S$ ), 128,98; 129,40; 129,48; 129,80; 130,04; 134,44; 135,30 (Ar), 191,62 ( $Ru-\underline{CO}$ ).

IR:( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CO}$  = 2069 (F), 2012  $cm^{-1}$  (F)

UV : 382 nm ( $\epsilon$ =303 l/mol/cm).

### Synthèse du complexe [«NS<sub>2</sub>» Ru(*p*-cymène)Cl]Cl

Le complexe [Ru(*p*-cymène)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [ (122,5 mg, 0,387 mmol) et le *N*-benzyl-1,2-diphényl-2',6-dithia-4-azaheptane (220 mg, 0,387 mmol) sont dissous dans un tube de Schlenk avec 5 mL de dichlorométhane. Après trente minutes d'agitation à température ambiante, le milieu est filtré, le solvant du filtrat est évaporé. Le brut est purifié par passage sur une colonne de gel de silice (éluant : dichlorométhane (fraction jetée) puis au méthanol (CCM éluant : dichlorométhane : Rf<sub>produit</sub>=0 ; éluant : méthanol : Rf<sub>produit</sub>=0,5). Seule la dernière fraction colorée (orange) est récoltée, évaporé, le solide est lavé deux fois à l'acétonitrile. Après séchage, un solide orange (40 mg, Rdt= 11,7 %) est isolé

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(en ppm) = 7,39; 7,08; 7,07 (15H, Ar, m), 5,70 (2H, Ru-Ar, d, J=6,3Hz), 5,58 (2H, Ru-Ar, d, J=6,3Hz) 4,87 (4H, NCH<sub>2</sub>S, s), 4,17 (4H, PhCH<sub>2</sub>S, dd, JAB=12,9Hz, vA=4,23 ; vB=4,12), 3,77 (2H, Ph-CH<sub>2</sub>N, s) 2,86 (1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, h, J=6,9Hz), 2,26 (3H, Ru-ArCH<sub>3</sub>, s), 1,39 (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHAr, d, J=6,9 Hz); (1H, ) <sup>13</sup>C RMN (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(en ppm)= 41,65 (Ph-CH<sub>2</sub>S), 57,02 (ou 58,80) (Ph-CH<sub>2</sub>S), 128,98; 129,40; 129,48; 129,80; 130,04; 134,44; 135,30 (Ar),

ESI-MS: *m/z* (%) : 650 (100) [«NS<sub>2</sub>» Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup>;

UV : 338 nm (ε=1163 l/mol/cm)

## Bibliographie

- <sup>1</sup> O.Kirk, T.V.Borchert, C.C.Fuglsang, *Curr.Opinion Biotech.*,**2002**, 13, 345-351
- <sup>2</sup> E.Bouwman, J.Reedijk, *Coord.Chem.Rev.*,**2005**, 249, 1555-1581
- <sup>3</sup> B.K.Burgess, *Chem.Rev.*,**1990**,90,1377-1406
- <sup>4</sup> D.Sellmann,J.Sutter, *Acc.Chem.Res.*,**1997**, 30, 460-469
- <sup>5</sup> Y. Nicolet, A. L. de Lacey, X. Vernede, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, , *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1596-1601
- <sup>6</sup> S. Ott, M. Kritikos, B. Akermark, L. Sun et R. Lomoth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1006–1009.
- <sup>7</sup> C.J.Curtis, A.Miedaner, R.F. Ciancenelli, W.W.Ellis, B.C.Noll, D.L. DuBois, M.R. DuBois, *Inorg.Chem.*, **2003**,42, 216–227
- <sup>8</sup> Halcrow, MA, Christou, G., *Chem.Rev.*, **1994**, 2421–2481
- <sup>9</sup> i) I.G.Dance, *Polyhed.*, 5, **1986**, 1037–1104 ;  
ii) P.J.Blower, J.R.Dilworth, *Coord.Chem.Rev.* 76,**1987**, 121–185,  
iii) D.Swenson, N.C.Baezinger, D.J.Coucovanis, *J.Am.Chem.Soc.*, 100, **1978**, 1932–1934,  
iv) T.Yamamura, H.Miyamae, Y.Katayama, Y.Sasaki, *Chem.Lett.*, **1985**, 269–272,  
v) T.Yamamura, *Chem.Lett.*,**1986**, 801–804,  
vi) T.Yamamura, H.Arai, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 65,**1992**, 1799–1806,  
vii) S.G.Rosenfield, W.H.Armstrong, P.K. Mascharak, *Inorg.Chem.*, 25, **1986**, 3014–3018  
viii) A.L.Rheingold, K.S.Beall, P.J.Riggs, S.E.Groh, *Acta Crystallogr*, C49, **1993**, 542–543
- <sup>10</sup> H.J.Kruger, R.H.Holm, *Inorg.Chem.*, 28, **1989**, 1148–1155

- <sup>11</sup> i) N. Baidya, P. K. Mascharak, D. W. Stepahn, C. F. Campagna, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 233–238,
- ii) S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 3218–3220,
- iii) T. Yamamura, H. Kurihara, N. Nakamura, R. Kuroda, K. Asakura, *Chem. Lett.*, **1990**, 101–104
- iv) T. Yamamura, H. Arai, H. Kurihara, R. Kuroda, *Chem. Lett.*, **1990**, 1975–1978
- <sup>12</sup> W. F. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, D. J. E. Spencer, A. J. Blake, P. A. Cooke, C. Wilson, M. Schroder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 18280–18285
- <sup>13</sup> T. Yamamura, H. Arai, H. Kurihara, R. Kuroda, *Chem. Lett.*, **1990**, 1975–1978
- <sup>14</sup> S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3218–3220
- <sup>15</sup> J. Harley–Mason, *J. Chem. Soc.* **1952**, 146
- <sup>16</sup> W. F. Liaw, C. Y. Chiang, G. H. Lee, S. M. Peng, C. H. Lai, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 480–484.
- <sup>17</sup> Cambridge Crystallographic Data Center via [www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif), recherche “NiS<sub>4</sub>” le 17/10/2003
- <sup>18</sup> J. A. W. Verhagen, D. D. Ellis, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *J. Chem. Soc.–Dalton Trans.* **2002**, 1275.
- <sup>19</sup> D. Sellmann, H. Schillinger, F. Knoch, *Z. Natur. Section B–J. Chem. Sciences* **1992**, 47, 645–655
- <sup>20</sup> T. Yamamura, H. Watanabe, Y. Niino, K. Fujisawa, Y. Morooka, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 263, 415–420
- <sup>21</sup> T. Yamamura, H. Arai, N. Nakamura, H. Miyamae, *Chem. Lett.* **1990**, 2121–2124
- <sup>22</sup> C. Zhang, H. K. Reddy, R. K. Chadha, G. N. Schrauzer, *J. Coord. Chem.* **1992**, 26, 117–126
- <sup>23</sup> A. Herman, R. M. Wing, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 63, 441–450.
- <sup>24</sup> D. Sellmann, S. Funfgelder, G. Pohlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4772–4778.
- <sup>25</sup> D. Sellmann, D. Haussinger, F. Knoch, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5368–5374.
- <sup>26</sup> P. A. Stenson, A. Marin-Becerra, C. Wilson, A. J. Blake, J. McMaster, M. Schroder, *Chem. Commun.* **2006**, 317–319
- <sup>27</sup> H. J. Kruger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 734–742
- <sup>28</sup> P. J. Farmer, J. H. Reibenspies, P. A. Lindahl, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4665–4674
- <sup>29</sup> i) V. Autissier, E. Brockman, W. Clegg, R. W. Harrington, R. A. Henderson, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1763–1771
- ii) V. Autissier, W. Clegg, R. W. Harrington, R. A. Henderson, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3098–3105.
- iii) V. Autissier, P. M. Zarza, A. Petrou, R. A. Henderson, R. W. Harrington, W. C. Clegg, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3106–3115
- <sup>30</sup> R. K. Henderson, E. Bouwman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4616–4617
- <sup>31</sup> T. Yamamura, S. Sakurai, H. Arai, H. Miyamae, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1656–1658
- <sup>32</sup> K. Isutsu, *Acid–Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*, Blackwell scientific Publications, 1990, ISBN: 0–632–02875–0
- <sup>33</sup> i) J. A. W. Verhagen, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3968–3974
- <sup>34</sup> F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 777–778
- <sup>35</sup> E. Bouwman, R. K. Henderson, A. L. Spek, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 217–219
- <sup>36</sup> i) G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4779–4788
- ii) G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 5053–5055
- <sup>37</sup> C. H. Lai, W. Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10103–10114
- <sup>38</sup> S. Hashiguchi, A. Fujii, K.–J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 288
- <sup>39</sup> D. J. Drury, J. E. Hamlin, BP Chemicals Ltd, European Patent Appl. 0.095.321, **1983**
- <sup>40</sup> G. Jia, C.–P. Lau, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 83–108
- <sup>41</sup> <http://www.scs.uiuc.edu/rauchfus/hydrogenase.html>

- <sup>42</sup> M. A. Reynolds, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **2003**, 22, 1619–1625
- <sup>43</sup> A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 1055–1074
- <sup>44</sup> W. F. Liaw, J. H. Lee, H. B. Gau, C. H. Chen, S. J. Jung, C. H. Hung, W. Y. Chen, C. H. Hu, G. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1680–1688
- <sup>45</sup> i) Goldfiel.Sa, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 770–771  
 ii) S. E. Pedersen, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2365–2371  
 iii) J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 86–89
- <sup>46</sup> M.A. Benneth, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorg. Synth.* **1981**, 21, 74
- <sup>47</sup> Communication personnelle du Dr V.Artero
- <sup>48</sup> i) P. Serp, M. Hernandez, P. Kalck, C. R. *Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* **1999**, 2, 267–272.  
 ii) W. Hieber, P. John, *Chem. Ber.–Recueil* **1970**, 103, 2161–2177  
 iii) M.L. Berch, A.Davison, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **1973**, 35, 3763–3767  
 iv) M.J.Cleare, W.P. Griffith, *J.Chem.Soc. (A)*, **1969**, 372–380
- <sup>49</sup> J.M.Fletcher, W.E.Gardner, E.W.Hooper, K.R.hyde, F.H.Moore, J.L.Woodhead, *Nature*, **1963**, 199, 10089–1090.
- <sup>50</sup> M.Pańkowski, M. Bigorne, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 125, 231–252
- <sup>51</sup> i) W.Autenrieth et K.Wolff, *Chem. Ber.*, 32, **1899**, 1373  
 ii) K. Maekawa, K.Narasaka et T. Mukaiyama, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 46, **1973**, 3478–3481
- <sup>52</sup> H.C.Kolb, M.G.Finn, K.B.Sharpless, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2001**, 40, 2004–2021
- <sup>53</sup> i) L. Aronne, B. C. Dunn, J. R. Vyvyan, C. W. Souvignier, M. J. Mayer, T. A. Howard, C. A. Salhi, S. N. Goldie, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 357–369  
 ii) J. M. Desper, S. H. Gellman, R. E. Wolf, S. R. Cooper, *J.Am.Chem.Soc.* **1991**, 113, 8663–8671  
 iii) J. M. Desper, J. R. Vyvyan, M. J. Mayer, L. A. Ochrymowycz, S. H. Gellman, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 381–382  
 iv) C. P. Kulatilleke, S. N. Goldie, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1444–1453
- <sup>54</sup> v) C. M. Thorne, S. C. Rawle, G. A. Admans, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3848–3850  
 W.Hieber, P.John, *Chem.Ber.*, **1970**, 103, 2161–2177
- <sup>55</sup> Z. L. Li, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127, 8950–8951
- <sup>56</sup> Y.Higuchi, T.Yagi, N.Yasuoka, *Structure*, **1997**, 5, 12, 1671–1680
- <sup>57</sup> M.Rousset, Y.Montet, B.Guigliarelli, N.Forget, M.Asso, P.Bertrand, J.C. Fontecilla-Camps, E.C. Hatchikian, *Proc. Natl.Acad.Sci. USA* **1998**, 98, 11625–11630.
- <sup>58</sup> X.-Y. Yu, G.-X. Jin, L.-H. Weng, *Chem. Commun*, **2004**, 1542–1543
- <sup>59</sup> H.Jacobsen, H.-B.Kraatz, T.Ziegler, P.M.Boorman, *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, 114, 7851–7860.
- <sup>60</sup> i) S. E. Q.Livingston, *Rev. Chem. Soc.* **1965**, 19, 386  
 ii) S. G.Murray, F. R.Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 365–414.  
 iii) S.R. Cooper, S. C.Rawle, *Struct. Bonding*, **1990**, 72, 1–72.
- <sup>61</sup> M. N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2961–2967
- <sup>62</sup> F.A.Cotton, C.S.Kraihansel, *J.Am.Chem.Soc.*, **1962**, 84, 4432–4438
- <sup>63</sup> M. V. Rampersad, S. P. Jeffery, M. L. Golden, J. Lee, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127, 17323–17334
- <sup>64</sup> T.B.Rauchfuss, S.M.Contakes, S.C.N. Hsu, M.A. Reynolds, S.Rwilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6933–6934
- <sup>65</sup> E.L.Diz, B.Therrien, A.Neels, G.Süss–Fink, *Act.Cryst. Sect. E*, **2002**, m404–m405
- <sup>66</sup> D.H.Gibson, C.Pariya, M.S.Mashuta, *Organometallics* **2004**, 2510–2513
- <sup>67</sup> Q.Major, A.J. Lough, D.G. Gusev, *Organometallics* **2005**, 2492–2501
- <sup>68</sup> L. R. Dinelli, A. A. Batista, K. Wohnrath, M. P. de Araujo, S. L. Queiroz, M. R. Bonfadini, G. Oliva, O. R. Nascimento, P. W. Cyr, K. S. MacFarlane, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5341–5345

<sup>69</sup> i) C. A. Boyke, J. I. van der Vlugt, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, G. Zampella, L. De Gioia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11010-11018

ii) J. I. van der Vlugt, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Chemistry-a European Journal* **2005**, 12, 90-98

<sup>70</sup> R.J. Errington, *Advanced and practical inorganic and metalorganic chemistry*, 1st edition: 1997, Chapman and Hall ed, ISBN: 0 7514 0225 7

**Chapitre 3 : De l'électronique et l'électrochimie de  
nouveaux complexes modèles des hydrogénases  
[NiFe]**



Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés électroniques des composés synthétisés et décrits au chapitre 2. Deux techniques permettent de les caractériser. La spectroscopie UV-visible permet de connaître les transitions électroniques des complexes et d'accéder en partie à leurs structures électroniques. L'électrochimie permet de connaître les propriétés redox de nos composés, notamment en terme de potentiels redox mais aussi de stabilités des espèces oxydées ou réduites. C'est une technique invasive au sens où, contrairement à la spectroscopie UV-visible, elle modifie chimiquement les composés qu'elle étudie. Les informations obtenues par ces deux techniques sont donc complémentaires.

### **A) Spectroscopie UV-visible:**

Les mesures ont été effectuées dans le dichlorométhane ou l'acétonitrile. Les bandes caractéristiques de chaque composé sont identiques dans les deux solvants, ce qui montre qu'il n'y a pas coordination de l'acétonitrile.

Tous les complexes possèdent des bandes d'absorption très intenses vers 250 nm, trop proches des bandes du solvant pour calculer avec précision leur coefficient d'absorption molaire. Ces bandes ont en outre l'inconvénient de masquer d'autres bandes plus basses en énergie jusque vers 350 nm. On définit pour ces bandes un coefficient d'absorption molaire apparent car les spectres n'ont pas été déconvolués. Ces bandes d'absorption élevées et de hautes énergies sont dues à des transferts de charge entre le métal et ses ligands et parfois à des transferts  $\pi \rightarrow \pi^*$  des groupements aromatiques et carbonyles.

Les complexes de nickel plan-carrés diamagnétiques possèdent une bande caractéristique entre 400 et 555 nm avec des valeurs de coefficients d'absorption molaires  $\epsilon$  comprises entre 50 et 500  $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Elle correspond à une transition d-d des électrons du nickel. Une seconde bande vers 430-330 nm correspond à une bande de transfert de charge métal-ligand. Enfin, une troisième bande peut être présente au dessus de 1000 nm mais nous ne sommes pas équipés pour les observer.<sup>1</sup> Nous observons ces deux premières bandes pour tous les complexes contenant du nickel à l'exception du complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , la plus caractéristique étant celle correspondant à la transition d-d (cf tableau 1). Cela est en accord avec la structure plan carré de ces composés déterminée par d'autres techniques (cf Chapitre 2).

Le complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  est haut spin dans un environnement pentacoordiné type pyramide à base carré. Ce type de composés possède des bandes d'absorption vers 1000 nm (et au delà), entre [860, 606] nm et [526, 384] nm.<sup>1</sup> Nous observons bien des bandes vers 650-700 nm.

Composés	Longueur d'onde de la bande de plus basse énergie	Autres bandes
[Ni(xbsms)]	638 ( $\epsilon=61$ )	503 ( $\epsilon_{app}=108$ ), 392 ( $\epsilon=252$ )
[Ni(emi)] <sup>2-</sup>	408( $\epsilon=225$ )	
[«C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> »Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>+</sup>	351 ( $\epsilon=886$ )	429 ( $\epsilon=N.D.$ )
[«NS <sub>2</sub> »Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>+</sup>	338 ( $\epsilon=1163$ )	
[Ni(xbsms)Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>+</sup>	453 ( $\epsilon=706$ )	337 ( $\epsilon_{app}=886$ )
[Ni(emi)Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>-</sup>	523( $\epsilon=198$ )	430 ( $\epsilon=263$ ), 353 ( $\epsilon_{app}= 654$ )
[«C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> »Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	381 ( $\epsilon=295$ )	
[«NS <sub>2</sub> »Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	382 ( $\epsilon=304$ )	
[Ni(xbsms)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	537 ( $\epsilon=252$ )	420-430
[NiCl(xbsms)Ru(CO) <sub>3</sub> Cl]	676 ( $\epsilon=N.D.$ )	
[Ni(emi)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	517 ( $\epsilon=185$ )	390-410

Tableau 1 : Bandes d'absorption électroniques dans le dichlorométhane des complexes synthétisés d ( $\lambda$  en nm,  $\epsilon$  en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

Dans des environnements semblables (géométrie des ligands, type et nombre de métaux), la comparaison des énergies d'absorption d-d des complexes permet de connaître la richesse électronique du complexe. Le motif {Ni( $\mu$ -S<sub>2</sub>)} est un ligand  $\sigma$ -donneur du ruthénium . Il en va de même avec le motif {Ru( $\mu$ -S<sub>2</sub>)} qui est un ligand  $\sigma$ -donneur du nickel.

Tous les composés bimétalliques plan-carrés ont des bandes d'absorption entre 500 et 600 nm. L'attribution de cette bande de plus basse énergie est délicate. La coordination d'un motif ruthénium au [Ni(xbsms)] diminue le pouvoir donneur des soufres et donc augmente l'énergie de transition qui peut alors se situer entre 500 et 600 nm. D'autre part, le motif {Ni( $\mu$ -S<sub>2</sub>)} est plus donneur que les ligands thioéthers des complexes mononucléaires de ruthénium. Les bandes d'absorption entre 500 et 600 nm de ces complexes peuvent être dues au nickel ou au ruthénium. Cependant, on s'attendrait à observer deux bandes d'absorption dans cette zone, ce qui n'est pas le cas. Il peut donc s'agir du chromophore unique d'une entité {Ni( $\mu$ -S<sub>2</sub>)Ru} où les deux métaux sont en interaction via les thiolates pontants.

L'augmentation de la richesse électronique va de pair avec une augmentation de la longueur d'onde d'absorption électronique des complexes [«NS<sub>2</sub>»Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup> ( $\lambda= 338$  nm), [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup> ( $\lambda=453$  nm) et [Ni(emi)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>-</sup> ( $\lambda= 523$  nm).

D'autre part, on peut observer que les complexes possédant l'entité pseudo-octaédrique {RuCl(*p*-cymène)}<sup>+</sup> ont des transitions d-d plus hautes en énergie que ceux possédant l'entité

pseudo-octaédrique  $\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\}$ . Le motif  $\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\}$  serait plus riche en électrons que le motif  $\{\text{RuCl}(p\text{-cymène})\}^+$ , ce qui est confirmé par électrochimie.

### **B) Electrochimie:**

Les complexes décrits au chapitre 2 ont été caractérisés par électrochimie. Cette caractérisation est importante pour deux raisons : elle permet de connaître et confirmer sans ambiguïté la richesse en électrons de nos composés quelque soit l'environnement. La valeur des potentiels de pic des vagues électrochimiques est en effet directement comparable entre les différents composés. De plus l'électrochimie peut servir à caractériser l'activité de nos complexes puisque l'activité de type hydrogénase est une activité redox. Il est donc indispensable au préalable de bien connaître les propriétés redox des modèles synthétiques. Sauf mention contraire, toutes les mesures présentées ici ont été faites à la vitesse de 100mV/s sur électrode de carbone (diamètre 3mm), avec Ag /AgCl/KCl(3M) comme électrode de référence et une contre-électrode de platine. La solution analysée comprend le composé étudié dans des concentrations de l'ordre de  $10^{-4}$ –  $5.10^{-3}$  M ainsi que le TBATFB (tétrafluoroborate de tétrabutyle ammonium) 0,1 M comme électrolyte dans le solvant utilisé.

#### **1) $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ et ses dérivés**

##### **a) $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$**

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  présente un voltampérogramme simple. En effet, dans le DMF, il possède une vague quasi-réversible à  $E_{1/2} = -0,34$  V ( $E_{\text{pa}} = -0,29$  et  $E_{\text{pc}} = -0,39$  V), correspondant à l'oxydation  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ . C'est le potentiel le plus bas décrit dans la littérature pour un complexe de nickel possédant un ligand tétradentate dans un environnement soufré. Les vagues irréversibles à  $E_{\text{pa}} = +0,57$  et à  $+0,4$  V ne sont pas attribuées. L'attribution de la vague quasi-réversible a été démontrée par spectroscopie RPE de l'espèce oxydée par voie électrochimique.<sup>2</sup>

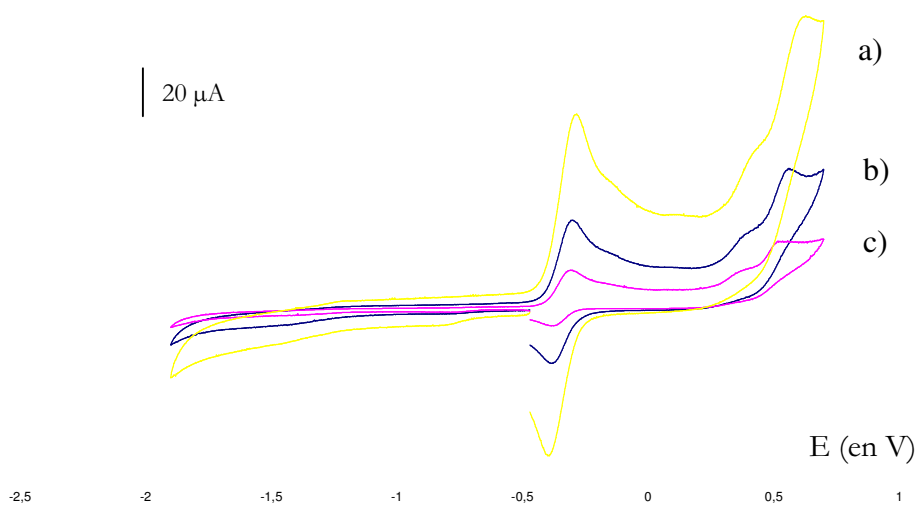


Fig. 1 : Voltampérogramme de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  dans le DMF à a)  $v = 500 \text{ mV/s}$  ; b)  $100 \text{ mV/s}$  ; c)  $20 \text{ mV/s}$  vs Ag / AgCl/KCl

#### b) $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$

La coordination d'un second motif métallique à  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  modifie profondément son comportement électrochimique. Le voltampérogramme cyclique du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  est en effet très différent de celui de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ . Il possède une vague quasi-réversible à  $E_{1/2} = 0,24 \text{ V}$  ( $E_{\text{pc}} = 0,18$  et  $E_{\text{pa}} = 0,30 \text{ V}$ ) dans le DMF. Deux vagues cathodiques irréversibles sont présentes à  $E_{\text{pc}} = -1,30 \text{ V}$  et  $-1,85 \text{ V}$ . On trouve en correspondance une vague anodique irréversible lors du balayage retour à  $E_{\text{pa}} = -0,66 \text{ V}$ . Ce système de vagues irréversibles peut être dû à la perte d'un ligand chlorure porté par le ruthénium comme pour le complexe  $\text{trans}(\text{Cl})\text{-(bpy)Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ .<sup>3</sup>

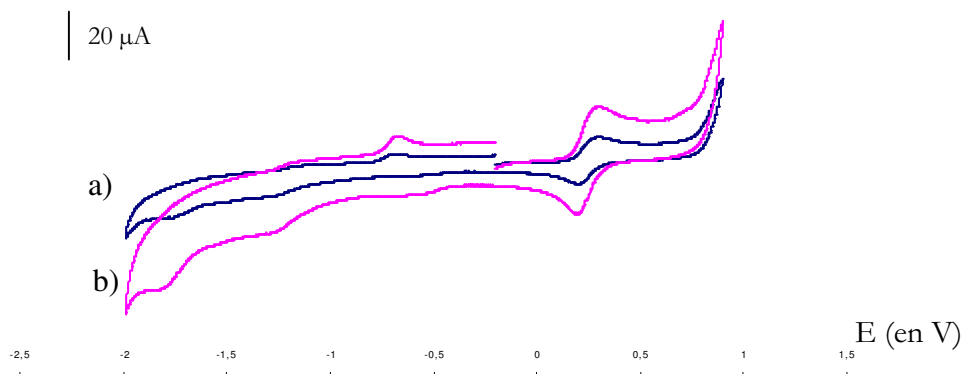


Fig. 2 : Voltampérogramme  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  dans le DMF, à a)  $v = 100 \text{ mV/s}$  ; b)  $500 \text{ mV/s}$  vs Ag / AgCl/KCl

Les potentiels de ces vagues sont indépendants de la vitesse de balayage. La réduction totale d'une solution contenant  $6,48 \cdot 10^{-3}$  mmol de complexe à  $-1,6$  V consomme 1,1 électrons (0,687 C). La vague en oxydation reste presque totalement intègre, ce qui montre que les réarrangements structuraux après oxydation sont faibles. En effet, la mesure avant et après réduction de la hauteur de cette vague par voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant montre qu'elle est bien conservée (cf Fig. 4). De même, les voltampérogrammes cycliques avant et après électrolyse montrent que les vagues d'oxydation sont identiques. Cependant, les voltampérogrammes RDE en oxydation de ces deux composés ne présentent pas de courant d'oxydation des espèces réduites à  $-1,6$ V. L'espèce réduite est instable en solution et se réoxyde probablement en réagissant lentement avec de l'eau contenue dans le milieu et qui joue le rôle d'acide.

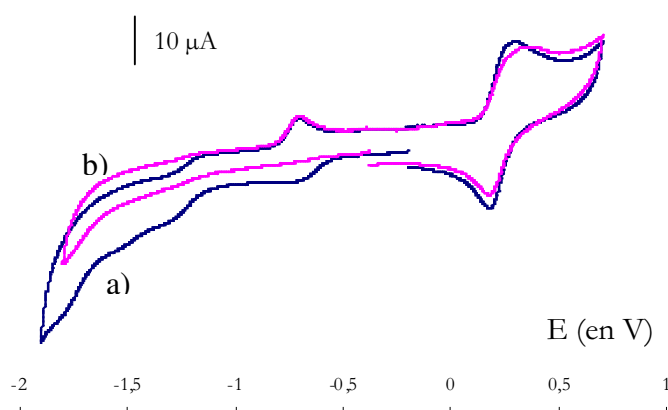


Fig. 3 : Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  dans le DMF à 100mV/s sur électrode de carbone vitreux a) avant électrolyse à  $-1,6$ V, b) après électrolyse à  $-1,6$ V vs Ag / AgCl / KCl

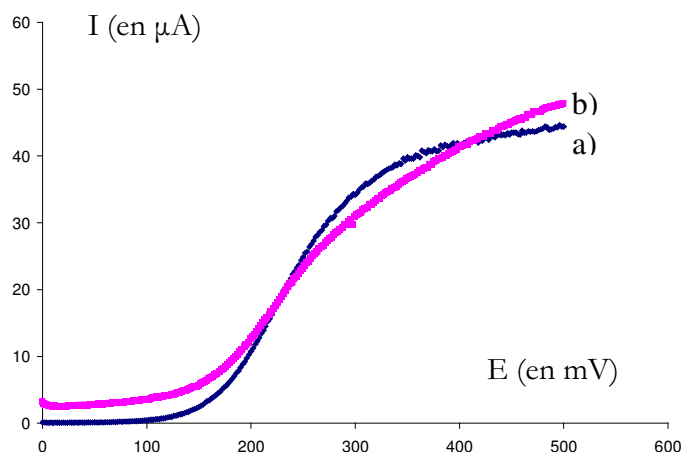


Fig. 4 : Voltampérogramme linéaire de la vague d'oxydation du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  dans le DMF à 10mV/s, 2000 tours/minute sur électrode de carbone vitreux a) avant électrolyse à  $-1,6$ V, b) après électrolyse à  $-1,6$ V vs Ag / AgCl / KCl

D'autre part, le voltampérogramme cyclique après réduction exhaustive à  $-1,6$  V montre que les deux vagues cathodiques de ce complexe à  $E_{pc} = -1,30$  V et  $-1,85$  V ne sont plus visibles après. En revanche, lors du balayage retour, la vague anodique à  $E_{pa} = -0,69$  V à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  est toujours présente. Cela montre bien que le complexe est entièrement réduit.

### c) $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$

Le voltampérogramme cyclique du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  est assez similaire à celui du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$ . Il possède une vague quasi-réversible à  $E_{1/2} = 0,39$  V ( $E_{pc} = 0,30$  et  $E_{pa} = 0,48$ V) et une vague anodique irréversible à  $E_{pa} = -1,54$  V. La vitesse de balayage

n'influence pas les potentiels de pic de ces vagues. Aucune nouvelle vague anodique n'est observée lors du balayage retour. La réduction totale d'une solution contenant  $5,70 \cdot 10^{-3}$  mmol de complexe à  $-1,6$  V consomme 1,1 électrons (0,583 C). Des mesures de voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant montre comme précédemment que la vague d'oxydation n'est pas affectée. Ce suivi a été effectué dans le dichloroéthane.

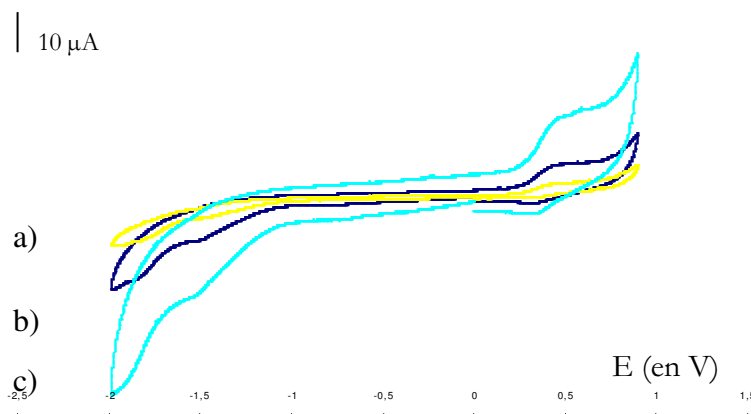


Fig. 5 : Voltampérogramme du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  dans le DMF, à a)  $v = 20 \text{ mV/s}$  ; b)  $100 \text{ mV/s}$  ; c)  $500 \text{ mV/s}$  vs Ag /AgCl/KCl

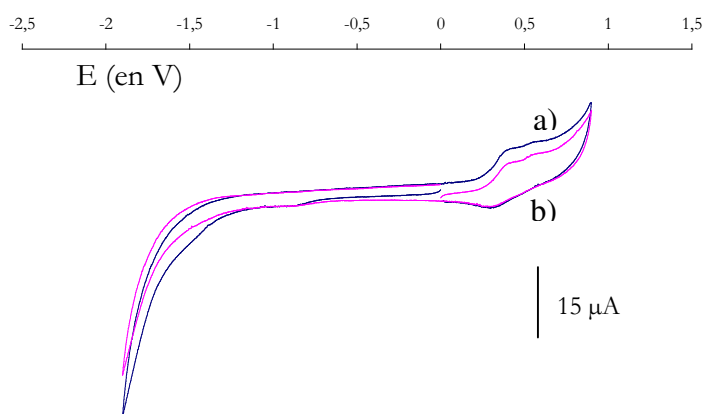


Fig. 6 : Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  dans le DMF à  $100 \text{ mV/s}$  sur électrode de carbone vitreux a) avant électrolyse à  $-1,6 \text{ V}$ , b) après électrolyse à  $-1,6 \text{ V}$  vs Ag /AgCl/KCl

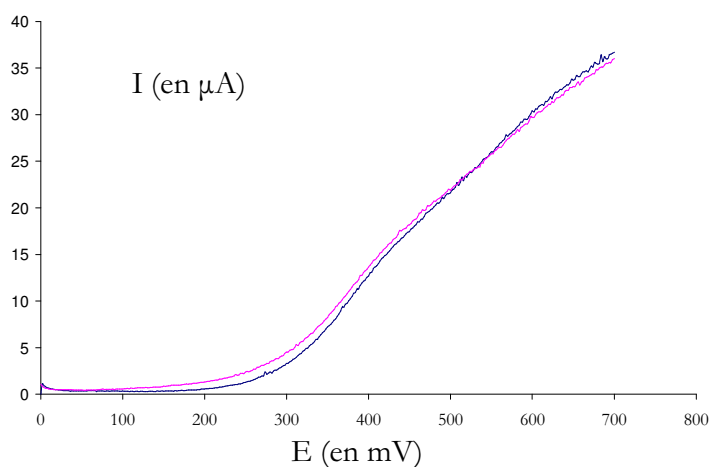


Fig. 7 : Voltampérogramme linéaire de la vague d'oxydation du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  dans le DMF à  $10 \text{ mV/s}$ , 2000 tours/minute sur électrode de carbone vitreux avant électrolyse à  $-1,6 \text{ V}$ , et après électrolyse à  $-1,6 \text{ V}$  vs Ag /AgCl/KCl

## 2) $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et ses dérivés

### a) $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$

D'après la littérature, le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  présente deux vagues cathodiques irréversibles dans l'acétonitrile à  $-1,57 \text{ V}$  et  $-0,51 \text{ V}$  et deux vagues anodiques à  $1,41 \text{ V}$  et  $0,51 \text{ V}$  en oxydation (vs. Ag/AgCl,  $200 \text{ mV/s}$ ). Ces vagues n'ont pas été attribuées<sup>4</sup> mais pourraient

impliquer les soufres du ligand, ces derniers étant connus pour être non innocents.<sup>5, 6, 7</sup> Nous avons caractérisé le comportement électrochimique de ce complexe dans le DMF et l'acétonitrile. Le voltampérogramme est plus simple que celui décrit dans la littérature. Nous observons une vague cathodique irréversible à  $-1,45$  V et deux vagues anodiques à  $0,53$  V à  $0,70$  V (vs. Ag/AgCl,  $100$  mV/s). La vitesse de balayage n'a pas d'influence sur la position de ces vagues. La vague cathodique à  $-1,45$  V peut correspondre à la réduction du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^{\text{I}}$ , en comparant ce complexe avec des complexes de nickel structuralement proches comme par exemple le complexe plan carré neutre  $[\text{Ni}(\text{MeBME-DACO})]$  ( $E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}) = -1,23$  vs ESH).<sup>7</sup> La vague cathodique à  $-0,51$  V décrite dans la littérature n'est pas observée ici. Nous avons modifié le protocole de purification de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  car le mode opératoire décrit par Bouwman et al. ne nous permettait pas d'obtenir ce complexe de façon pure. La vague cathodique à  $-0,51$  V décrite est probablement due à une impureté que nous avons éliminée.

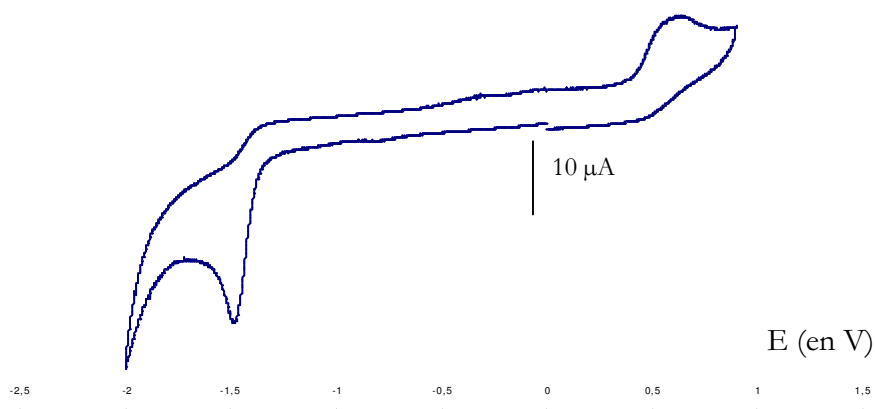


Fig. 8 : Voltampérogramme du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  dans le DMF,  $v = 100$  mV/s vs Ag / AgCl / KCl

Comme pour les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ , l'introduction d'un complexe de ruthénium change fondamentalement les propriétés électrochimiques du nickel.

#### b) $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]^+$

Le voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]^+$  est complexe dans le DMF. A  $100$  mV/s, il possède un système quasi-réversible en réduction à  $E_{1/2} = 0,60$  V ( $E_{\text{pc}} = 0,50$  et  $E_{\text{pa}} = 0,71$  V) et trois vagues cathodiques irréversibles à  $E_{\text{pa}} = -0,85, -1,23$  V et  $-1,44$  V. L'électrolyse exhaustive à  $-1,6$  V d'une solution contenant  $6,4 \cdot 10^{-3}$  mmol de complexe montre que  $1,3$  C sont consommés soit  $2,1$  électrons. Chacune de ces deux vagues cathodiques correspond à une réduction à  $1$  électron. Un voltampérogramme linéaire sur électrode à disque tournant montre par comparaison avec les vagues cathodiques que la vague anodique à  $E_{1/2} = 0,60$  V est

bien monoélectronique. Lors du balayage retour une vague anodique à  $E_{pc} = -0,14$  V de faible intensité est observée.

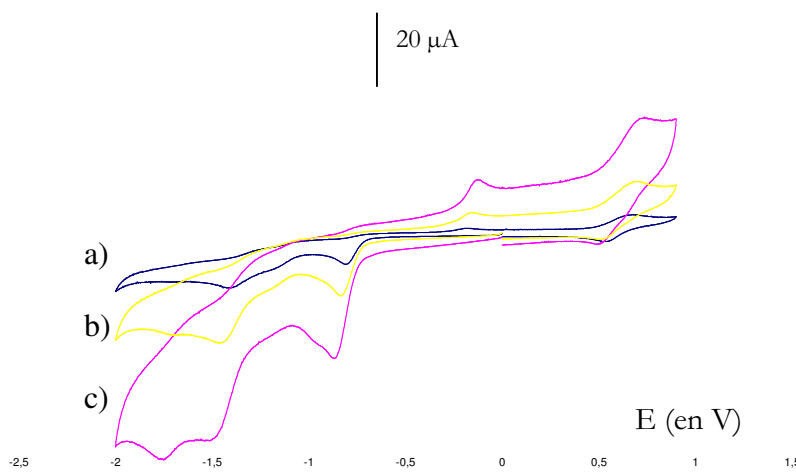


Fig. 9 : Voltampérogramme du complexe  $[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]^+$  dans le DMF, à a)  $v = 20$  mV/s ; b) 100 mV/s ; c) 500 mV/s vs Ag / AgCl/KCl

Les vagues à  $E_{pa} = -0,84$  et  $-1,44$  V se déplacent légèrement en fonction de la vitesse de balayage. Le phénomène le plus spectaculaire est la disparition de la vague à  $E_{pa} = -1,23$  V à 500 mV/s au profit d'une nouvelle vague à  $-1,77$  V. A 100 mV/s, les deux vagues sont présentes mais de très faibles intensités et à 20 mV/s, seule la vague à  $E_{pa} = -1,23$  V est présente. Dans l'acétonitrile, le voltampérogramme est plus simple puisque la vague à  $E_{pa} = -1,23$  V n'est pas présente.

La réduction par électrolyse de ce complexe à  $-1,6$  V conduit à sa dégradation. Un voltampérogramme cyclique de la solution réduite montre la disparition des vagues caractéristiques de ce complexe.

L'électrolyse exhaustive d'une solution de  $[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]Cl$  dans le DMF à  $+0,8$  V consomme un électron par molécule. La voltampérométrie cyclique de l'espèce oxydée montre la présence de la vague d'oxydation réversible à  $E_{1/2} = 0,60$  V ainsi que deux nouvelles vagues irréversibles en balayage retour à  $E_{pc} = 0,014$  V de faible intensité et  $E_{pc} = -1,4$  V et une quasi-réversible à  $E_{pc} = 0,26$  V. Des mesures de voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant sur la vague d'oxydation réversible montrent la conservation de 69% du signal d'oxydation avant électrolyse. Si cette mesure inclut les deux nouvelles vagues à 0,26 et 0,014 V, on retrouve la totalité des électrons de la vague d'oxydation initiale. Le complexe  $[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]Cl$  oxydé à un électron est donc obtenu avec un rendement électrochimique de 69 %. Etrangement, la réduction à 0,3 V de cette solution oxydée provoque la disparition totale de la vague d'oxydation caractéristique du complexe  $[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]Cl$  alors que la vague caractéristique à  $E_{pc} = -0,85$  V reste intègre. Le



voltampérogramme met aussi en évidence de nouvelles vagues à  $E_{pc} = 0,04V$  et au balayage retour à  $E_{pa} = 0,28$  et  $0,11V$ .

**c)  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$**

Le voltampérogramme du complexe  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$  possède dans le DMF à  $100mV/s$  une vague quasi-réversible à  $E_{1/2} = 0,645 V$  ( $E_{pc} = 0,55$  et  $E_{pa} = 0,74V$ ) et une vague anodique irréversible diélectronique à  $E_{pa} = -0,95 V$ . L'électrolyse exhaustive à  $-1,6 V$  d'une solution contenant  $10,9 \cdot 10^{-3} mmol$  de complexe dans l'acétonitrile montre que 2 C sont consommés soit 1,9 électrons. La réduction entraîne la dégradation du complexe : un voltampérogramme cyclique de la solution réduite montre la disparition des vagues caractéristiques de ce complexe. De plus, un suivi de cette réduction par spectroscopie infrarouge montre que les bandes carbonyles du complexe disparaissent progressivement et aucune nouvelle bande carbonyle n'est détectée. L'utilisation du dichloroéthane, de l'acétonitrile, du DMF et du carbonate de propylène pour la réduction à deux électrons de ce catalyseur à  $-1,6 V$  n'a pas permis de stabiliser l'espèce réduite.

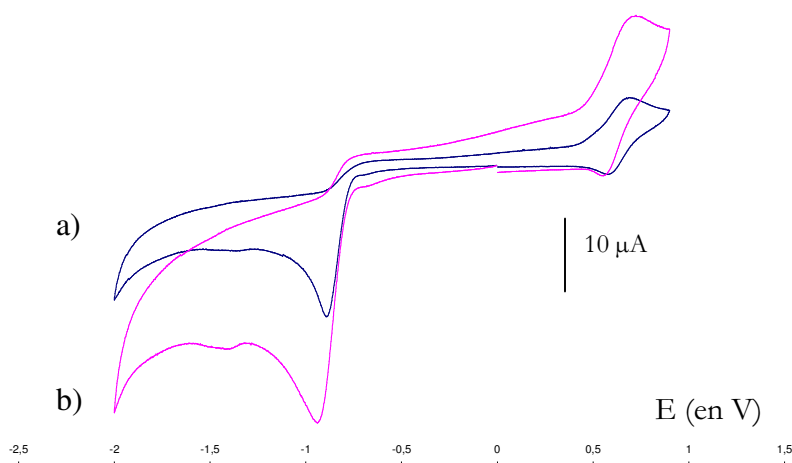


Fig. 10 : Voltampérogramme du complexe  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$  dans le DMF, à a)  $20 mV/s$  ; b)  $100 mV/s$  vs  $Ag / AgCl / KCl$

L'électrolyse exhaustive d'une solution de DMF contenant  $1,63 \cdot 10^{-2} mmol$  du complexe  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$  à  $+0,8 V$  consomme 1,69 C soit 1,08 électron par molécule de complexe. Le reste de la solution est réduit à  $0 V$  pour régénérer le complexe de départ. Une mesure de voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant permet de retrouver 62 % du signal initial de la vague d'oxydation. Le complexe est donc relativement stable. Cette solution oxydée sera étudiée par RPE et contient donc en grande majorité le complexe oxydé à un électron  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]^+$ .

L'oxydation du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  dans le dichlorométhane a aussi été effectuée à un potentiel légèrement supérieur (+0,9V), le potentiel d'oxydation étant plus élevé dans ce solvant.

**d)  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$**

On retrouve pour ce complexe des vagues caractéristiques aux dérivés du  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ . Une vague cathodique irréversible est présente à  $E_{\text{pc}} = -1,47$  V, dont le potentiel diminue jusqu'à  $E_{\text{pc}} = -1,50$  V à 500 mV/s. Contrairement aux autres composés, la vague d'oxydation est irréversible à  $E_{\text{pa}} = 0,72$  V. Elle possède en outre de petits épaulements qui pourraient correspondre à des produits de dégradation. Ce composé possède en outre deux autres vagues irréversibles de réduction à  $E_{\text{pc}} = -0,83$  V et  $-0,63$  V. Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  possède un système très comparable ( $E_{\text{pc}} = -0,85$  V et  $-1,44$  V). La vague à  $-0,63$  V pourrait être due une impureté ou bien à un produit de décomposition de ce complexe. On a vu au chapitre précédent que cette espèce pouvait perdre ses ligands carbonyles en solution assez facilement. La règle des 18 électrons prédit en effet que la réduction du fer devrait aussi faciliter la perte d'un ligand. Cela peut expliquer l'irréversibilité des vagues.

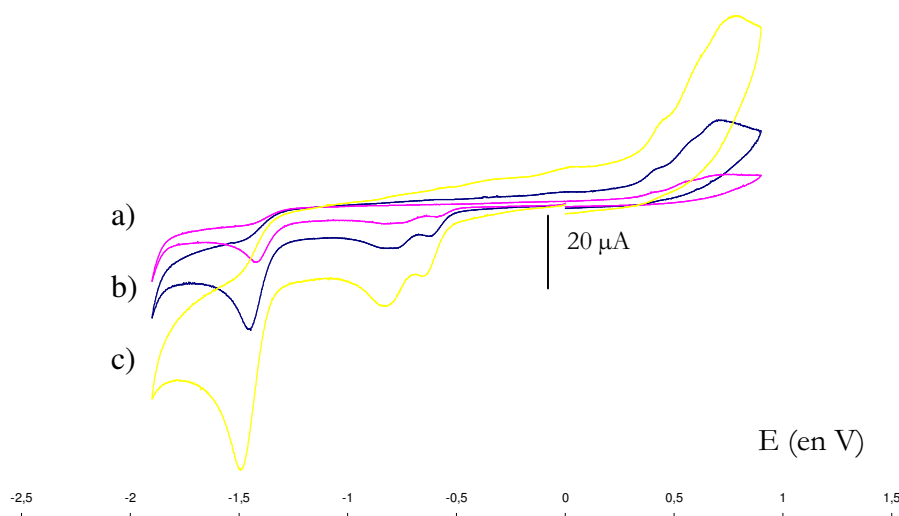


Fig. 11 : Voltampérogramme du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$  dans le DMF, à a) 20 mV/s ; b) 100 mV/s c) 500 mV/s vs Ag /AgCl/KCl

**3) Complexes mononucléaires de ruthénium:**

La dernière série de complexes ne possède qu'un seul centre métallique, le ruthénium étant dans quatre environnements différents :  $\{\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\}$  et  $\{\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}\}^+$  avec deux ligands soufrés différents: " $\text{NS}_2$ " et " $\text{C}_3\text{S}_2$ ".

Ces composés ont des voltampérogrammes cycliques très similaires: ils possèdent tous une seule vague dans la zone d'électroinactivité du solvant. Cette vague est cathodique et irréversible. La réduction exhaustive d'une solution de  $8,35 \cdot 10^{-3}$  mmol de  $[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  dans le DMF sur électrode de mercure consomme 0,753 C soit 0,94 électrons. La vague cathodique de ce composé est donc monoélectronique. Elle est probablement due à la réduction du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  en  $\text{Ru}^{\text{I}}$ . Le potentiel cathodique maximal de cette vague diminue avec la vitesse de balayage.

Composé	$E_{\text{pc}}$ à 500 mV/s	$E_{\text{pc}}$ à 100 mV/s	$E_{\text{pc}}$ à 20 mV/s
$[\text{NS}_2]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$	N.D.	-1,33 V	-1,22 V
$[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$	-1,36 V	-1,29 V	-1,23 V
$[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$	-1,03V	-0,97 V	-0,96 V
$[\text{NS}_2]\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$	-1,00 V	-0,95 V	-0,92 V

$E_{\text{pc}}$  des complexes monoruthénium dans le DMF à 100 mV/s vs Ag /AgCl/KCl

Les deux ligands ( $\text{C}_3\text{S}_2$ » et  $\text{NS}_2$ ») ont des influences très comparables comme nous l'avons montré dans le chapitre 2. En effet, la variation des valeurs des  $E_{\text{pc}}$  est inférieure à 40 mV lorsque l'on passe d'un ligand à l'autre.

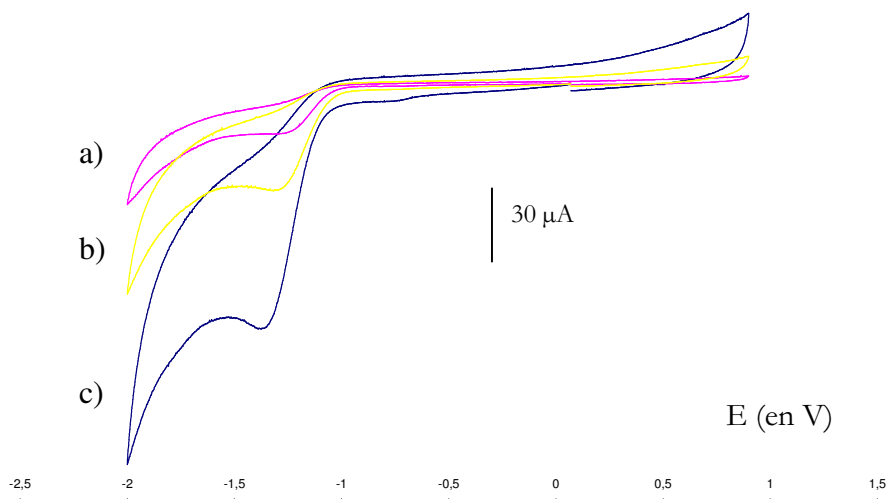


Fig. 12 : Voltampérogramme du complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  dans le DMF, à a)  $v = 20 \text{ mV/s}$  ; b)  $100 \text{ mV/s}$  ; c)  $500 \text{ mV/s}$  vs Ag /AgCl/KCl

#### 4) Discussion:

En oxydation, la plupart des composés hétérobimétalliques de cette étude possède une vague quasi-réversible et en réduction au moins une vague, généralement irréversible, est présente. Les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  ont une vague caractéristique en réduction entre  $E_{\text{pa}} = -0,95 \text{ V}$  et  $E_{\text{pa}} = -$

0,83 V qui n'existe pas pour les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ . Les voltampérogrammes de ces composés ont aussi été enregistrés dans l'acétonitrile. Hormis le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ , le nombre et la réversibilité des vagues sont identiques d'un solvant à l'autre. La seule différence provient d'un faible déplacement en potentiel de ces vagues.

#### a) Vagues en oxydation

Hormis  $\text{X}_{524}$ , tous les complexes nickel-ruthénium s'oxydent quasi-réversiblement et c'est la seule vague quasi-réversible de ces composés. Elle peut probablement être attribuée au même couple redox. Il peut s'agir de l'oxydation d'un centre métallique ou du ligand. L'observation de similitudes de la vague d'oxydation alors que les ligands du nickel sont assez différents permet d'écarter l'hypothèse d'une oxydation du ligand. Cette vague peut donc être due aux couples  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ , ou à un système dans lequel l'oxydation affecte simultanément les deux centres métalliques à la fois, soit le couple  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}^+/\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$ .

Il est peu probable que la vague commune d'oxydation soit due au couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ . En effet, pour  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ , la vague réversible  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  se situe à -0,34 V (voir tableau 2). L'ajout d'un motif de ruthénium appauvrit le nickel en électrons et cette vague pourrait être déplacée vers +0,5 V (+/- 0, 3V) comme c'est le cas pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]^-$  et  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ . En revanche, pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ , si la vague d'oxydation à 0,7 V correspondait au couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ , l'ajout d'un complexe de ruthénium déplacerait cette vague vers de plus hauts potentiels. Les systèmes réversibles observés entre 0,2 et 0,7 V pour les complexes binucléaires ne peuvent donc pas correspondre à l'oxydation du centre  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Il est en revanche possible que cette vague commune d'oxydation corresponde au couple redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ . La vague d'oxydation du couple redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  se situe au delà de 1V dans les complexes mononucléaires de ruthénium. La coordination d'un complexe de nickel diminue le potentiel de cette vague qui peut alors correspondre aux valeurs observées. Dans le cas des dérivés du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ , on observerait alors la disparition de la vague  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ . Elle aurait été déplacée de plus de 1,2 V. Dans le même temps, la vague d'oxydation  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$  aurait été déplacée d'au moins 0,7 V.

L'hypothèse du composé où les deux centres métalliques sont en interaction est aussi envisageable. Le couple  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}^+/\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$  aurait un potentiel d'oxydation intermédiaire entre les couples  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ . Le complexe  $[\text{LFeNiFeL}]^{2+/3+/4+}$  où  $\text{L} = 1,4,7\text{-(4-ter-butyl-2-mercaptobenzyl)-1,4,7-triazacyclononane}$  possède un motif  $\{\text{Fe}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}\}$  et ses trois états d'oxydations sont complètement délocalisés sur les trois métaux à la fois.<sup>8</sup> Ce sont les soufres pontants qui permettent le passage des électrons entre les métaux. Ainsi, afin d'attribuer cette vague et de faire un parallèle avec les valeurs des tenseurs g des différents états

oxydés du site actif des hydrogénases [NiFe], nous avons oxydé électrochimiquement ces composés et étudié l'espèce obtenue par spectroscopie RPE (voir partie C).

Complexe	Réduction métallique $E_{pc}$ (en V)	Ligand du nickel ou $Ni^{II}/Ni^I$ ( $E_{pc}$ en V)	Oxydation métallique $E_{1/2}$ (en V)	Autres
[Ni(xbsms)]		-1,45		0,53 V
[Ni(emi)] <sup>2-</sup>			-0,34 ( $Ni^{III}/Ni^{II}$ )	
[«C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> » Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>+</sup>	-0,97 $Ru^{II}/Ru^I$			
[«NS <sub>2</sub> »Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>+</sup>	-0,95 $Ru^{II}/Ru^I$			
[Ni(xbsms)Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>+</sup>	-1,44 $Ru^{II}/Ru^I$	-0,84	0,60	-1,23 V
[Ni(emi)Ru( <i>p</i> -cymène)Cl] <sup>-</sup>	-1,85 $Ru^{II}/Ru^I$		0,24	-1,30 V
[«C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> »Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	-1,29 $Ru^{II}/Ru^I$			
[«NS <sub>2</sub> »Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	-1,33 $Ru^{II}/Ru^I$			
[Ni(xbsms)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	-0,95 (2e <sup>-</sup> dont $Ru^{II}/Ru^I$ )		0,64	
[Ni(emi)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>		-1,54	0,39	
X <sub>524</sub> (MeCN)	-0,83 (2e <sup>-</sup> dont $Ru^{II}/Ru^I$ )		0,67	
[Ni(xbsms)Fe(CO) <sub>2</sub> Cp]BF <sub>4</sub>	-1,47 $Fe^{II}/Fe^I$ ?	-0,83 ou -0,63	0,72	

Tableau 2 : Valeurs des potentiels redox de modèles du site actif des hydrogénases [NiFe] à 100 mV/s dans le DMF vs Ag / AgCl/KCl

## b) Vagues en réduction

### i. Vagues du ruthénium

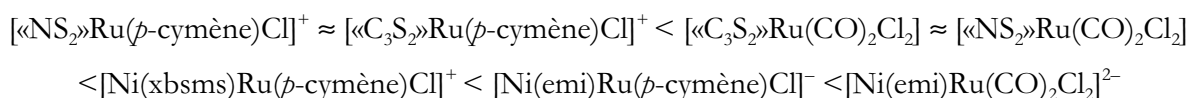
L'électrochimie est la seule technique qui nous permette de comparer la richesse électronique pour tous ces composés. La comparaison des potentiels redox du couple  $Ru^{II}/Ru^I$  des composés mononucléaires de ruthénium permet de comparer la richesse électronique des entités  $\{S_2Ru(p\text{-cymène})Cl\}^+$  et  $\{S_2Ru(CO)_2Cl_2\}$ . Les composés contenant le motif  $\{S_2Ru(p\text{-cymène})Cl\}^+$  se réduisent à des potentiels plus élevés que les complexes du type  $\{S_2Ru(CO)_2Cl_2\}$ . L'électrochimie montre donc que l'entité  $\{S_2Ru(p\text{-cymène})Cl\}^+$  est moins riche en électrons que l'entité  $\{S_2Ru(CO)_2Cl_2\}$ . La charge positive des complexes type  $\{S_2Ru(p\text{-cymène})Cl\}^+$  est la raison la plus évidente pouvant expliquer cette différence. Les spectroscopies infrarouge, RMN <sup>1</sup>H et UV-visible ne permettent des comparaisons qu'avec des environnements du ruthénium identiques. En spectroscopie UV-visible, lorsque l'on compare deux à deux les bandes d'absorption de plus basse énergie des complexes mononucléaires de ruthénium et des complexes nickel-ruthénium, ceux qui ont l'entité  $\{S_2Ru(p\text{-cymène})Cl\}^+$  ont des énergies de transition d-d plus faibles (entre 30 et 100 nm) que ceux qui possèdent l'entité  $\{S_2Ru(CO)_2Cl_2\}$ , ce qui va dans le

bon sens. Cette comparaison est pertinente car dans les deux cas, le ruthénium est dans un environnement octaédrique.

La comparaison des voltampérogrammes des complexes mononucléaires de ruthénium et des composés nickel-ruthénium permet d'attribuer la vague correspondant au ruthénium ou au composé dans lequel les deux métaux sont en interaction pour ces derniers.

Nous avons montré au chapitre 2 que les complexes de nickel enrichissent le ruthénium en électrons, donc la vague de réduction  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}$  des complexes nickel-ruthénium devrait se déplacer vers les bas potentiels par rapport aux complexes mononucléaires de ruthénium puisque l'enrichissement en électrons stabilise l'état le plus oxydé. De plus dans les complexes mononucléaires de ruthénium, la vague cathodique du ruthénium est irréversible et situé entre  $-1\text{V}$  et  $-1,3\text{V}$ . Pour  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$ , cette vague se situe à  $-1,85\text{ V}$  contre  $-1\text{ V}$  pour  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ . Concernant  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ , la vague irréversible du ruthénium devrait se situer à un potentiel inférieur à celui de  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$ . Il est probable qu'elle se situe en dehors de la zone d'électroinactivité du solvant. La vague à  $-1,54\text{ V}$  peut probablement être attribuée au couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  ou à la réduction du ligand du nickel. Les dérivés de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  ont une électrochimie plus compliquée.  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  possède une vague cathodique irréversible à  $-1,57\text{ V}$ . L'ajout d'un complexe de ruthénium appauvrit l'environnement du nickel en électrons, cette vague devrait donc se déplacer vers des potentiels plus positifs. Pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ , deux vagues irréversibles sont présentes. Celle à  $E_{\text{pc}} = -1,44\text{ V}$  peut être attribuée au couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}$  et celle à  $E_{\text{pc}} = -0,84\text{ V}$  au complexe de nickel (ligand ou couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ ). Les complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $\text{X}_{524}$  ne possèdent qu'une seule vague irréversible, biélectronique à  $E_{\text{pc}} = -0,90\text{ V}$ . Elles peuvent correspondre à la réduction du ligand du nickel et/ou du couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  ou du complexe où les deux métaux sont en interactions.

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  est plus riche en électrons que les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et que  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$ . Le potentiel de pic du couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}$  devrait être inférieur à  $-1,85\text{ V}$  qui correspond au couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}$  de  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$ . Il pourrait donc se situer au delà de  $-2\text{V}$ . En comparant les potentiels redox du couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}$  de ces espèces, et on peut établir une échelle partielle de la richesse en électrons des métaux de ces complexes :



Après réduction, le balayage retour des voltampérogrammes des complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle vague

anodique. Cette vague n'est pas observée pour les autres composés. Cela est probablement associé à la perte d'un ligand chlorure.

Le ruthénium (+II) du complexe *trans*(Cl)-[(bpy)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] se réduit en Ru (0) par un processus biélectronique à  $E_{pc} = -1,48$  V vs Ag/AgCl dans MeCN.<sup>9</sup> Cette réduction est associée à la perte de ligands chlorure, un film polymérique de [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> se déposant à l'électrode. Dans le complexe [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], nous observons bien une réduction à deux électrons, mais elle est elle est probablement due en partie au ligand. Dans nos composés, l'état Ru(0) semble inaccessible c'est-à-dire inférieur à - 2 V. La plus grande richesse en électrons du motif {Ni(μ-S)<sub>2</sub>} par rapport au ligand bipyridine peut expliquer cette différence.

### ii. Vagues cathodiques du motif {Ni(μ-S)<sub>2</sub>}

D'autres vagues cathodiques sont présentes. Le [Ni(xbsms)] possède une vague en réduction à - 1,45V à 100 mV/s dont la nature n'est pas connue mais qui pourrait correspondre au couple Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>I</sup> par comparaison avec la littérature.<sup>7</sup> La coordination de [Ni(xbsms)] à un second complexe métallique l'appauvrit en électrons et facilite donc la réduction du motif {Ni(xbsms)}. Les trois dérivés du [Ni(xbsms)] ont tous une vague se situant entre - 0,83V et - 0,95V à 100 mV/s qui correspond probablement à la réduction de ce motif : les deux dérivés du [Ni(xbsms)] chargés positivement ont des vagues cathodiques à - 0,83V et - 0,84V alors que [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] se réduit à - 0,95 V.

Le couple Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> de [Ni(emi)]<sup>2-</sup>, se situe à  $E_{1/2} = -0,34$ V. La complexation de ruthénium appauvrit le nickel et provoque une diminution du potentiel de pic de cette vague. Pour [Ni(emi)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> et [Ni(emi)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>-</sup>, cette vague pourrait être déplacée à -1,54 et -1,3V respectivement.

## C) Etudes RPE

### 1) [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]Cl:

Les spectres RPE en bande X de la solution obtenue après oxydation électrochimique exhaustive à 0,8 V vs. Ag/AgCl/KCl dans le DMF ont été enregistrés entre 9 et 130 K en solution gelée. Le signal est axial. La composante perpendiculaire se situe à  $g = 2,182$ . La composante parallèle semble composée d'un signal large sur lequel se superpose neuf raies hyperfines centrées autour de  $g = 2,004$ .

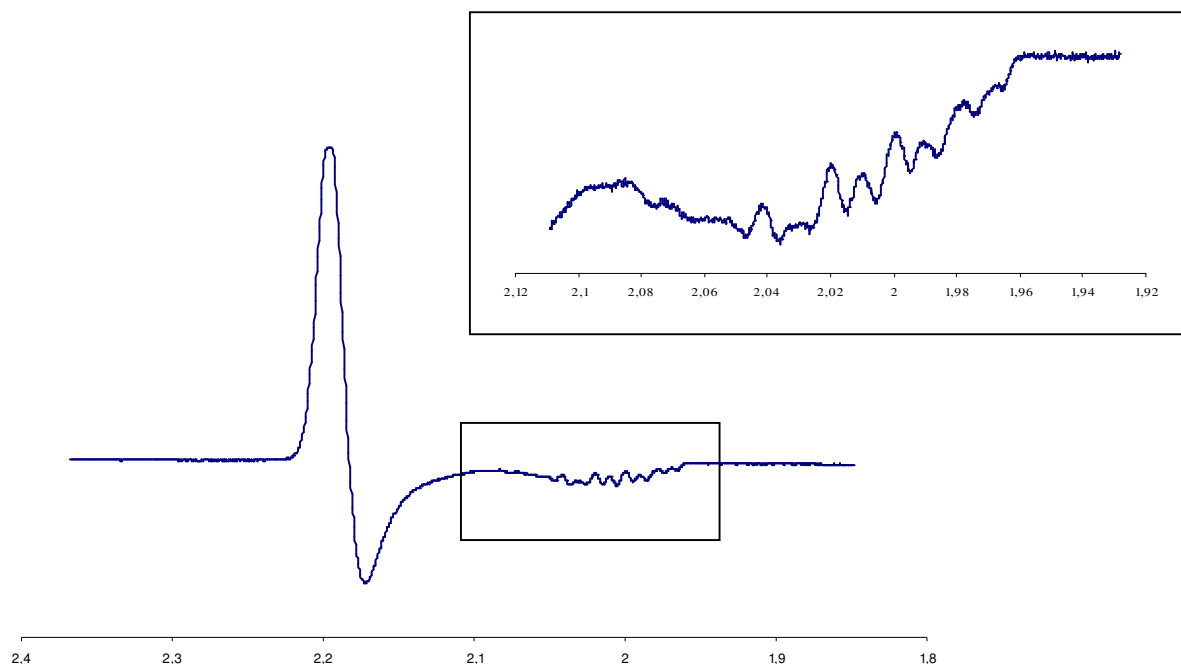


Fig. 13 : Spectre RPE de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  oxydé à 20 K, puissance : 1mW

## 2) $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ :

Les spectres RPE en bande X des solutions obtenues après oxydation électrochimique exhaustive à 0,8V vsAg/AgCl/KCl dans le DMF et à 0,9V vsAg/AgCl/KCl dans le dichloroéthane ont été enregistrés entre 9 et 130 K en solution gelée . Les spectres de ces deux solutions gelées (DMF et dichloroéthane) sont identiques. L'ajout d'une grande quantité de pyridine (100  $\mu\text{L}$  dans 300  $\mu\text{L}$  de la solution oxydée dans le DMF) ne modifie pas le spectre.

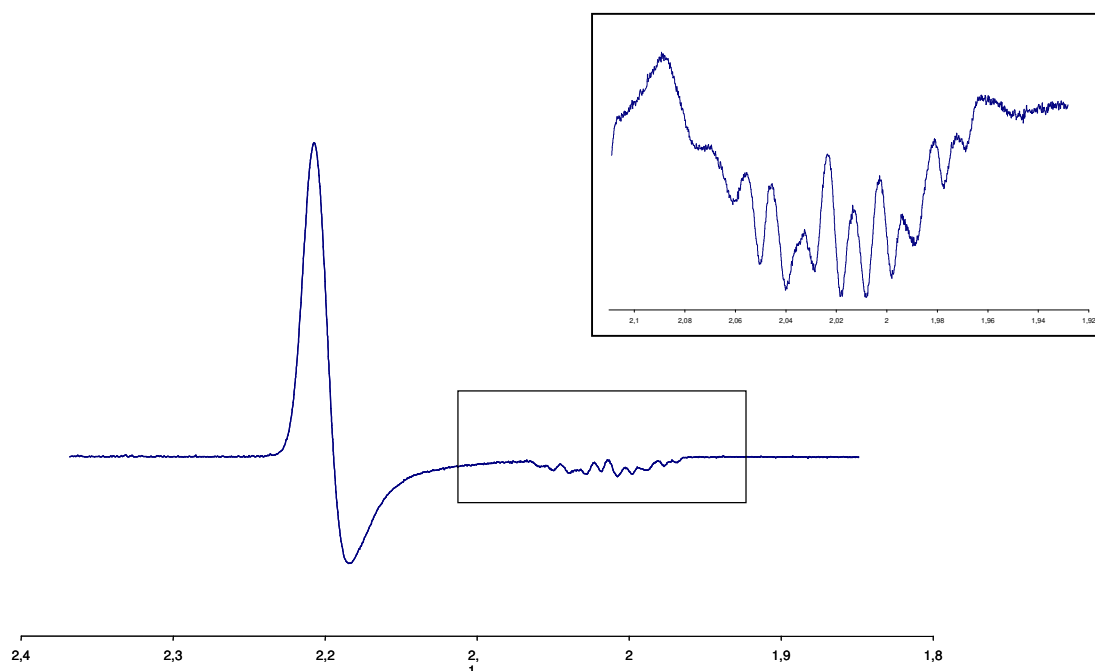


Fig. 14 : Spectre RPE de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  oxydé, à 20 K, puissance : 1mW



Ce spectre est axial avec  $g_{\perp} = 2,194$ . la composante parallèle se compose d'un signal large sur lequel se superpose onze raies hyperfines centrées autour de  $g_{\parallel} = 2,02$ .

### 3) Interprétation des spectres RPE

En électrochimie, l'allure et le potentiel de la vague d'oxydation des complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  sont très semblables. Il est probable que ce soit le même centre qui soit oxydé. Les spectres RPE de ces composés sont aussi très proches : ils sont axiaux avec des valeurs de  $g$  proche de 2 caractéristiques d'un spin  $1/2$ . L'élément le plus caractéristique est la présence du signal hyperfin, dans les deux cas composé d'à peu près le même nombre de raies espacées de moins de 20G. Nous ne connaissons pas la structure exacte des espèces oxydées mais la réversibilité de l'oxydation montre qu'il y a peu de réarrangements structuraux et pas de changements de coordination. Cette vague correspond en outre au transfert d'un seul électron. Dans ces deux complexes, la première sphère de coordination du nickel est identique. Celles du ruthénium ne sont pas identiques mais ont de nombreux points communs : le ruthénium est lié à deux atomes de soufre pontants un nickel, un ou deux chlores (qui sont équivalents) et des atomes de carbone. La présence d'un couplage hyperfin est due à la localisation totale ou partielle de l'électron célibataire sur un atome possédant un spin nucléaire non nul. Cela peut être un isotope d'un des métaux, ou un élément de sa première sphère de coordination. La largeur des signaux exclut la présence d'un radical.

D'après la faiblesse des abondances naturelles du  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{33}\text{S}$ , l'intervention de ces éléments dans le couplage hyperfin est peu probable (cf Tableau 3). En revanche, le ruthénium possède deux isotopes avec des spins nucléaire de  $5/2$  : le ruthénium<sup>99</sup> (12,7 %) et le ruthénium<sup>101</sup> (17,0%). De plus, les deux isotopes stables du chlore (100%) ont un spin de  $3/2$ .

Elément	$^{61}\text{Ni}$	$^{99}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}$	$^{35}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}$	$^{33}\text{S}$
Abondance naturelle	1,14%	12,7 %	17 %	75,8%	24,2%	1,1%	0,75%
Spin nucléaire	3/2	5/2	5/2	3/2	3/2	1/2	3/2

Tableau 3 : Isotopes possédant un spin nucléaire non nul des métaux ou des éléments coordinants les métaux des complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})_2\text{Cl}]\text{Cl}$

La présence du couplage hyperfin indique l'interaction d'un électron célibataire avec le ruthénium puisque c'est le seul métal dont les isotopes ou les ligands possèdent en abondance un spin

nucléaire non nul. Nous ne savons pas si cet électron est localisé sur un centre  $\text{Ru}^{\text{III}}$  ou s'il est délocalisé sur l'entité  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$ . Les valeurs des tenseurs  $g_{\perp}$  des complexes de nickel (+III) dans un environnement soufré se situent entre 2 et 2,44.<sup>7</sup> Il en est de même pour le ruthénium (+III).<sup>10</sup> Il n'y a pas de différences significatives permettant de trancher en faveur d'une des deux hypothèses retenues. L'utilisation de  $^{13}\text{CO}$  permettrait de mesurer un éclatement hyperfin des raies perpendiculaires, de le quantifier et ainsi conclure si 100% de l'oxydation s'effectue sur le ruthénium ou bien sur les deux métaux à la fois.

Très peu de composés permettent d'observer les couplages hyperfins du ruthénium.<sup>10</sup> A notre connaissance, seuls deux exemples ont été décrits avec des zéolites Ru-Y<sup>11</sup> et Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>12</sup> dans lesquels du monoxyde de carbone a été adsorbé. Cette espèce possède des valeurs de tenseurs  $g$  très proche de nos valeurs ( $g_{\perp}=2,06$  et  $g_{\parallel}=1,98$ ). Il semble que ce soit la présence d'atomes de carbones liés au ruthénium qui permette l'observation de ce couplage. Les valeurs de ces couplages sont  $|A_{\perp}|=14,5$  G,  $|A_{\parallel}|=17$  G pour  $^{99}\text{Ru}$  et  $|A_{\perp}|=15,5$  G,  $|A_{\parallel}|=19$  G pour  $^{101}\text{Ru}$ . Nous avons tenté de simuler les raies hyperfines détectées pour nos deux espèces. Cependant leur espacement régulier d'environ 17 G ne permet de faire correspondre le spectre expérimental avec un spectre simulé. Les seules simulations qui permettent de retrouver les valeurs des raies nécessitent l'emploi de deux valeurs de  $g$  et donc de deux espèces différentes en solution. Il est en effet peu probable qu'un effet isotopique soit observé pour les constantes de couplage.

Si deux espèces sont présentes en solution, on devrait observer 2x12 raies mais si les constantes de couplages du  $^{99}\text{Ru}$  et du  $^{101}\text{Ru}$  sont proches, il est possible que l'on ne puisse pas les différencier. On aurait alors 2 x 6 raies que l'on peut simuler soit par  $|A_1|=17$  G,  $|A_2|=17$  G  $g_1=2,04$  et  $g_2=1,98$  soit par  $|A|=34,2$  G,  $g_1=2,03$  et  $g_2=2,01$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . Lors de l'oxydation, une partie du complexe se dégrade, et c'est ce brut qui est passé en RPE. Néanmoins, le profil d'intensité du massif impliquerait que ces deux espèces soient présentes en quantités égales, ce qui n'est pas cohérent avec les données électrochimiques.

Une autre hypothèse s'appuie sur la présence d'un couplage superhyperfin avec les spins nucléaires des atomes de chlore liés au métal. Les deux exemples de la littérature illustrant un couplage hyperfin du ruthénium montrent que les raies des isotopes  $^{99}\text{Ru}$  et  $^{101}\text{Ru}$  sont presque confondues. On aurait alors six raies. Les deux isotopes stables du chlore  $^{35}\text{Cl}$  (75,8%) et  $^{37}\text{Cl}$  (24,2%) ont des spins de 3/2 ce qui provoquerait l'apparition de quatre raies.

Dans nos complexes, le couplage ruthénium-chlore se traduirait par 6x4 raies. Cependant, les valeurs des couplages hyperfin et superhyperfin étant assez proches, il peut y avoir chevauchement des raies. Pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  une simulation avec

$|A_{Ru}|=17$  G et  $|A_{Cl}|=17,3$  G et  $g=2,003$  met en évidence neuf massifs de raies à des valeurs toutes approchant à moins de 2 G les valeurs expérimentales. De même, pour le complexe  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$  une simulation avec  $|A_{Ru}|=17$  G et  $|A_{Cl}|=17$  G et  $g=2,10$  permet de retrouver les valeurs des raies observées. Les intensités relatives théoriques des raies 1 :2 :3 :4 :4 :3 :2 :1, sont compatibles avec nos données expérimentales.

Ce modèle permet d'obtenir les meilleures simulations de nos valeurs expérimentales. Il s'agirait d'un résultat important car l'observation des couplages hyperfins du ruthénium ainsi que ceux d'un chlore lié à un métal est très rare. Nous observerions ces deux couplages en même temps! Le couplage superhyperfin d'un atome de chlore dans un complexe de coordination a été très peu décrit. Nous ne connaissons qu'un seul exemple, le chlore étant couplé avec de l'indium (IV).<sup>13</sup> Des calculs ont évalué la constante de couplage du chlore à 20,37 Gauss.<sup>14</sup> D'autre part, un seul couplage superhyperfin d'halogène a été décrit pour un complexe de ruthénium : Dans le complexe<sup>15</sup>  $[RuBr(CO)(PEt_3)(\eta-C_5Ph_5)]^+$ , le couplage hyperfin dû aux deux isotopes du brome ( $^{79}Br$  (50,7%) et  $^{81}Br$  (49,3%) avec des spin de 3/2) permet l'observation de quatre raies avec un couplage hyperfin de 120 G, valeur très proche des prévisions théoriques (114 G).<sup>14</sup>

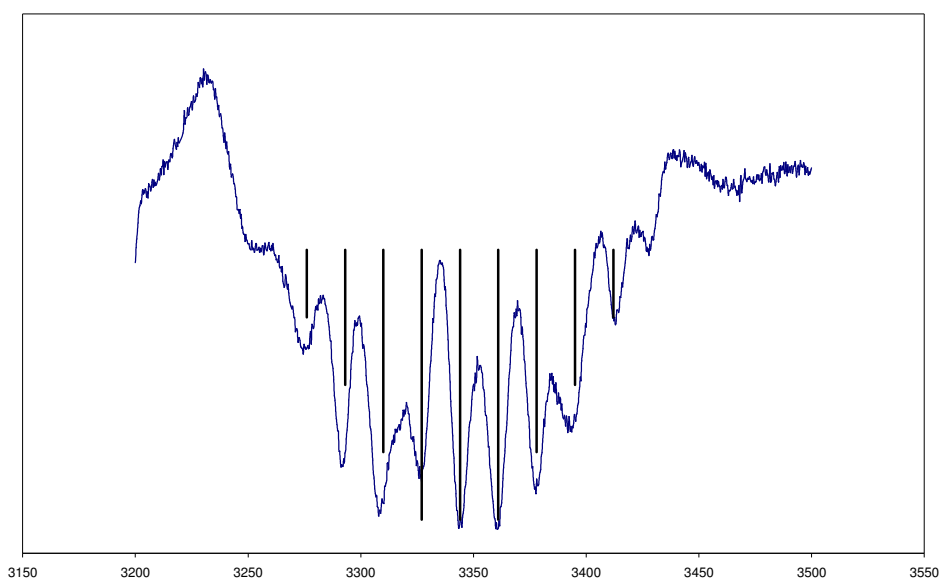
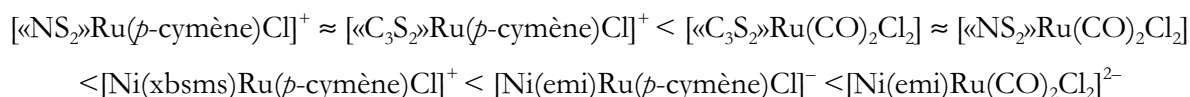


Fig. 15 : Spectre RPE de  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$  oxydé, à 20 K, puissance : 1mW et simulation de ce signal avec  $|A_{Ru}|=17$  G et  $|A_{Cl}|=17$  G et  $g=2,10$  (traits horizontaux)

Pour vérifier l'hypothèse d'un couplage ruthénium-chlore, il sera utile de remplacer le ou les chlores portés par le ruthénium par des atomes de brome. La constante de couplage étant très différente, cela conduirait à une disparition du couplage superhyperfin du chlore et peut-être à l'apparition du couplage superhyperfin du brome.

### D) Conclusion

Les propriétés électroniques des complexes décrits au chapitre 2 ont été déterminées par spectroscopie UV-visible qui permet l'observation de transitions d - d au sein de ces composés et par électrochimie. Ces deux techniques permettent de déterminer un classement en terme de richesse électronique de ces composés, le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  étant le plus riche en électrons:



Pour chaque composé, au moins une de ses vagues électrochimiques caractéristiques a pu être attribuée à un couple redox précis. Les informations obtenues à l'aide de cette technique (stabilité, nombre d'électrons échangés...) seront utiles pour analyser l'activité de nos composés en réduction des protons (Chapitre 5). Les données UV-visibles et électrochimiques suggèrent la possibilité d'une interaction nickel-ruthénium, le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$  se comportant comme une seule entité électronique.

L'étude RPE des complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  oxydés électrochimiquement montre que l'électron célibataire de ces espèces est au moins partiellement localisé sur le ruthénium et probablement sur ses ligands chlorures. Nous observons les raies hyperfines du ruthénium ce qui est rare. L'association de ce couplage avec un couplage superhyperfin des ligands chlorure serait inédite à notre connaissance.

## **Partie expérimentale :**

### **1) Electrochimie**

Toutes les mesures d'électrochimie ont été faite sous atmosphère d'azote, dans des cellules électrochimiques faites sur mesure. L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat PAR 273A fabriqué par EG&G Instruments

Pour les mesures de voltampérométrie cyclique, la cellule utilisée comporte trois électrodes : une électrode à disque tournant de carbone vitreux ( $\varnothing=3$  mm, Radiometer EDI101) comme électrode de travail, une électrode auxiliaire en fil de platine et une électrode de référence Ag/AgCl/ KCl 3 M.

Dans ces conditions, la valeur  $(E_{pa} + E_{pc})/2$  du couple  $Fc^+/Fc$  dans le DMF (resp.  $CH_3CN$ ) est 0,55 V (0,45V) sur électrode de platine ou de carbone vitreux. Le potentiel du couple  $Fc^+/Fc$  est  $E_0 = 0,400$  V vs. ESH.<sup>16</sup>

Les électrodes sont polies sur un feutre de polissage MD-Nap avec une suspension de pâte de diamants monocristalins 1  $\mu m$  et le lubrifiant bleu DP Struers.

Les électrolyses ont été effectuées dans une cellule compartimentée en deux unités séparées par un verre fritté. La contre électrode est composée d'une mousse de carbone entourée d'un fil de platine. L'électrode de travail est une nappe de mercure ou une mousse de carbone. L'électrode de référence est Ag/AgCl/KCl (3M).

Synthèse de  $(nBu_4N)BF_4$  :

Dans un erlenmeyer de 500mL, 22 g (0,2 mol) de tétrafluoroborate de sodium sont dissous dans 200mL d'eau distillée. Une solution de 57g (168 mmol) hydrogénosulfate de *n*-tétrabutylammonium dans 80 mL d'eau distillée est ajoutée à la solution précédente. La précipitation est immédiate et le milieu réactionnel est agité vigoureusement pendant 30 minutes puis filtré sur verre fritté. La fine poudre blanche recueillie est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis reprise dans le dichlorométhane. La phase organique est séparée par décantation puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, et évaporation du solvant, l'huile obtenue est redissout dans un minimum d'acétate d'éthyle. Le produit est précipité par ajout de pentane. Une poudre blanche (42g, 76%) est obtenue après séchage sous vide à 60°C pendant 16h.

### **2) Spectroscopie RPE:**

Les spectres RPE bande X sont enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker EMX 300 équipé d'un cryostat OXFORD (2-5 K).

## Bibliographie

- 
- <sup>1</sup> A.B.P.Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, **1984**, 2<sup>ème</sup> édition, New York, Elsevier
- <sup>2</sup> H. J. Kruger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 734-742
- <sup>3</sup> S.Chardon-Noblat, A.Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos, *Inorg.Chem.* **1997**, 36, 5384-5389
- <sup>4</sup> J. A. W. Verhagen, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Eur.n J. Inorg. Chem.* **2003**, 3968–3974
- <sup>5</sup> K. Ray, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5641-5654
- <sup>6</sup> K. Ray, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127, 5641-5654.
- <sup>7</sup> Halcrow, MA, Christou, G., *Chem.Rev.*, **1994**, 2421-2481
- <sup>8</sup> T.Glaser, F.Kersting, T.Beissel, E.Bill, T.Weyhermuller, W.MeyerKlaucke, K.Wieghardt, *Inorg.Chem.*, **1999**, 38, 722-732 ;
- <sup>9</sup> M. N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2961-2967
- <sup>10</sup> P.H.Rieger, *Coord.Chem.Rev*, **1994**, 135/136, 203-286
- <sup>11</sup> BLGustafson, M.-J. Lin, J.H.Lunsford, *J.Phys.Chem.* **1980**, 84, 3211-3215
- <sup>12</sup> A.Gervasini, F.Morazzoni, R.Scotti, D.Strumulo, *J.Chem.Soc.Faraday Trans* .**1987**, 83 (12), 3619-3626
- <sup>13</sup> D.Collison, F.E.Mabbs, J.Temperley, *Spectrochim.Acta* 47A, **1991**, 6, 691-703
- <sup>14</sup> J.R.Morton, K.F.Preston, *J.Magn.Reson.***1978**, 30, 577-582
- <sup>15</sup> N.G.Connelly, I.Manners, *J.Chem.Soc.Dalt.Trans* **1989**, 283-288
- <sup>16</sup> H. M. Koepp.; H.Wedt; H. Z. Strehlow, *Elektrochem.* **1960**, 64, 483

**Chapitre 4 : Du complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$   
et ses dérivés**

Nous avons décrit au chapitre 2 la synthèse du complexe vert  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  qui a été caractérisé aux niveaux spectroscopique et structural par diffraction des rayons X.

Ce produit est malheureusement un produit secondaire de la réaction entre le  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{thf})]$ . Son isolation n'est pas toujours reproductible et il n'est isolé qu'en faibles quantités. Le produit majoritaire est rouge et possède une structure très proche car les bandes de vibration des carbonyles et les spectres de masse de ces deux composés sont identiques (cf Fig. 1).

Ce chapitre présente une étude dont l'objectif initial était de déterminer les conditions permettant de favoriser la formation du complexe vert  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  et qui a finalement permis de mettre en évidence toute une famille de dérivés de ce composé. Nous avons donc tenté de caractériser les équilibres ou les conditions permettant de passer d'un composé à l'autre.

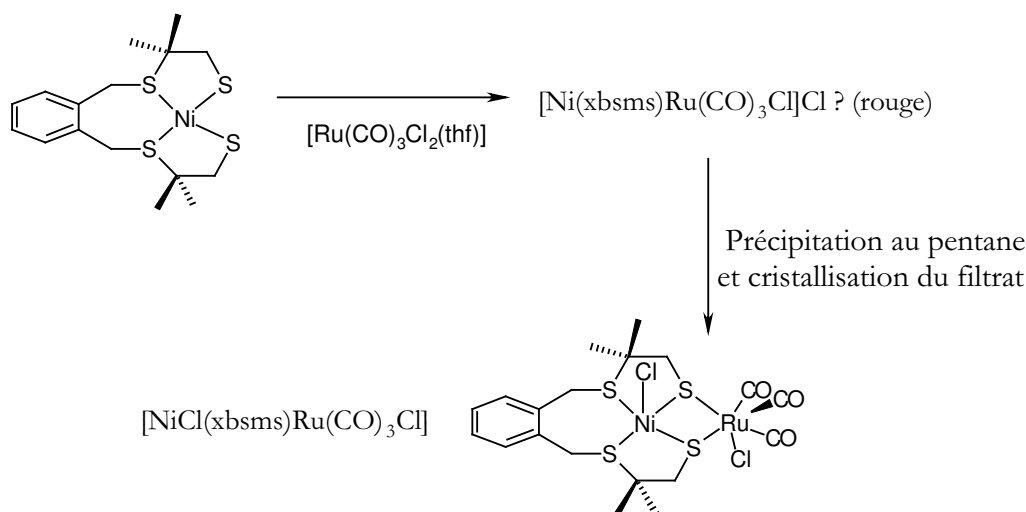


Fig. 1 : Synthèse de  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$

Le complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  cristallise à froid à partir d'un filtrat vert obtenu après précipitation de l'espèce rouge majoritaire. L'intérêt de ce composé est qu'il présente des caractéristiques assez différentes des autres complexes nickel-ruthénium synthétisés : un ligand chlorure est coordonné au nickel, lequel se trouve donc dans un environnement pyramide à base carrée. Ce composé semble paramagnétique d'après son spectre RMN  $^1\text{H}$ . Certains états redox des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$  le sont probablement aussi.<sup>1, 2</sup> Il est par ailleurs thermochrome. Dans le dichlorométhane, il devient rouge à très basse température ( $\sim 50\text{K}$ ) et redevient vert à plus haute température. Ce changement de coloration est réversible et peut être répétée plusieurs fois de suite.



### **A) Effets du ligand chlorure coordonné au nickel au sein du complexe**

#### **$[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$**

La coordination de l'atome de chlore au nickel explique très probablement l'origine de la couleur verte du complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ . En effet, dans le dichlorométhane, lorsqu'un sel d'argent comme  $\text{AgBF}_4$  est ajouté, la solution verte devient rouge sans modification des fréquences de vibration infrarouge des bandes carbonyles. Par ailleurs, lorsque le solide vert est dissous dans un solvant polaire comme le DMSO ou l'acétonitrile, la solution devient immédiatement rouge, ces solvants favorisant probablement la dissociation du chlorure lié au nickel. Enfin, tous les autres complexes hétérobimétalliques dérivés de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  sont rouges et ne possèdent pas de ligand chlorure coordonné au nickel (cf page 158).

Si le solide rouge obtenu lors de la filtration est redissous dans du chloroforme, la solution reste rouge. Lorsque le filtrat vert est mis au réfrigérateur, des cristaux verts de  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  se forment ainsi que de petits cristaux rouges inexploitable en spectroscopie de diffraction des rayons X.

L'espèce  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  verte dans laquelle un ligand chlorure est coordonné au nickel semble donc en équilibre avec un complexe sans ligand chlorure coordonné au nickel, probablement de la forme  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ . Nos efforts pour déterminer tous les paramètres gouvernant cet équilibre n'ont pas encore aboutis. Les différents paramètres déterminés comme le type de solvant et les sels d'argents favorisent la formation du composé rouge. Les quantités isolées du complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  vert sont très variables (entre 0% et 10%). Nous avons alors essayé de forcer la coordination du chlorure en introduisant des sels de chlorures dans le milieu.

### **B) Réactivité de $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ avec l'eau et les chlorures**

En vue de comprendre les facteurs déterminant l'équilibre entre espèces verte et rouge, nous avons étudié plus en détail la réactivité de la solution rouge en présence de chlorure ainsi qu'en présence d'eau qui peut être présente dans les solvants et déplacer les équilibres. Cela nous a amené à découvrir trois nouvelles espèces distinguables en spectroscopie UV-visible. Elles ont été nommées en fonction de leurs longueurs d'onde de transition d-d. Dans l'acétonitrile, deux espèces sont rouges :  $X_{505}$  et  $X_{524}$  et une est verte :  $X_{698}$ . En spectroscopie infrarouge, tous ces composés possèdent les mêmes bandes carbonyles que  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , ce qui traduit la conservation de l'environnement immédiat du ruthénium. Les spectres de masse (ESI-MS) dans l'acétonitrile de ces composés laissent apparaître le même massif isotopique majoritaire correspondant à  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$ . Les éventuels ligands monodentates du nickel ne sont

pas détectables par cette technique. La Fig. 2 résume les paramètres permettant de passer d'une espèce à l'autre. La description de ces paramètres est détaillée dans les paragraphes suivants.

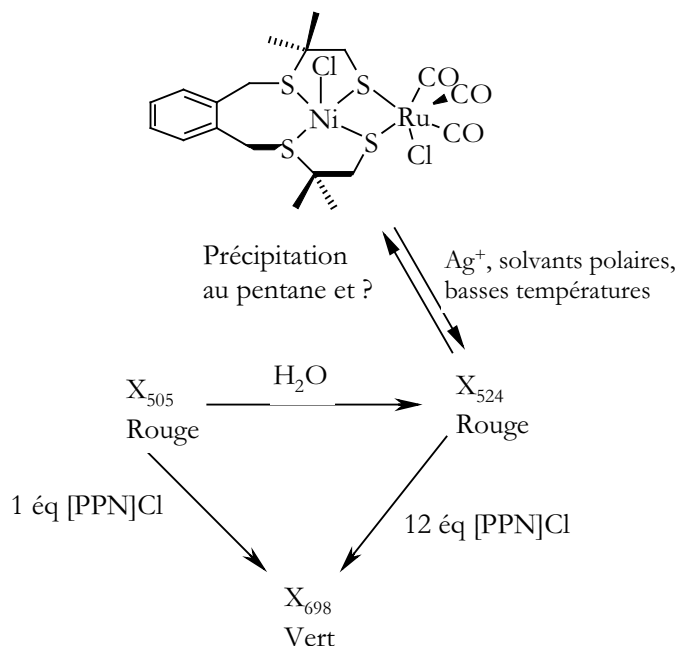


Fig. 2 : Conditions expérimentales permettant de passer d'un dérivé de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$  à l'autre

### 1) $\text{X}_{505}$ :

La première espèce isolée possède un maximum d'absorption à 505 nm. Elle est obtenue en réalisant la synthèse dans des conditions rigoureusement anhydres. Cette espèce sera notée  $\text{X}_{505}$ .

Le coefficient d'absorption molaire à 505 nm de cette espèce a pu être déterminé en mesurant le spectre d'absorption UV-visible d'une solution contenant une quantité connue des deux réactifs de départ et en faisant l'hypothèse que la réaction était totale, sans formation de produits secondaires (cf Fig. 3). Il est d'environ  $350 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  dans l'acétonitrile. Deux autres bandes sont présentes à 414 nm ( $\epsilon = 600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 347 nm.

Si un équivalent d'un sel d'argent est ajouté à  $\text{X}_{505}$ , le spectre UV-visible montre l'apparition d'une nouvelle espèce. Le spectre infrarouge de ce composé ( $\nu_{\text{CO}} = 2130$  et  $2077 \text{ cm}^{-1}$ ) enregistré dans le dichlorométhane est différent de ceux des autres espèces décrites ici. L'ajout de sels d'argent en excès ne provoque pas l'apparition d'une nouvelle espèce. L'ajout d'un sel d'argent à  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  provoque un changement de coloration immédiat sans affecter les fréquences de vibrations des bandes carbonyles. Le ligand chlorure porté par le nickel semble donc le plus labile des deux ligands chlorures de ce composé. Comme pour  $\text{X}_{505}$ , dès le premier équivalent de sel d'argent ajouté, le chlorure porté par le ruthénium est déplacé, il ne doit

pas y avoir de ligand chlorure coordonné au nickel. Il n'y a donc probablement qu'un seul ligand chlorure dans ce composé et il serait coordonné au ruthénium.

$\text{X}_{505}$  est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétonitrile et insoluble dans le pentane et le THF. La conductivité molaire moyenne d'une solution de ce composé à des concentrations variant entre  $3,1 \cdot 10^{-4}$  à  $9,4 \cdot 10^{-4}$  mol/L dans l'acétonitrile est de  $61 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé n'est pas bien résolu dans les solvants utilisés ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  et  $\text{CD}_3\text{OH}$ ) mais aucun signal paramagnétique n'a été détecté. Ce composé serait donc diamagnétique.

## 2) $\text{X}_{524}$

Cette espèce possède un maximum d'absorption à 524 nm et sera donc nommée  $\text{X}_{524}$  (cf Fig. 5). Plusieurs méthodes permettent de l'obtenir.

- Si de l'eau est ajoutée progressivement à une solution de  $\text{X}_{505}$  dans l'acétonitrile, l'espèce  $\text{X}_{524}$  se forme progressivement et devient majoritaire au delà de 1600 équivalents d'eau (cf Fig. 3).\*

- Si la réaction entre les complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{thf})]$  est menée dans des solvants contenant de l'eau, le composé rouge obtenu est  $\text{X}_{524}$ .

- Enfin, si l'espèce verte  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  est redissous dans l'acétonitrile anhydre, la solution devient rouge avec un maximum d'absorption à 524 nm.

Le chauffage à  $70^\circ\text{C}$  sous vide pendant 24h d'une poudre  $\text{X}_{524}$  ne permet pas de régénérer  $\text{X}_{505}$ .

On peut exclure la coordination d'acétonitrile car les spectres UV-visibles sont identiques dans le chloroforme et l'acétonitrile.  $\text{X}_{524}$  est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétonitrile, le DMSO, et insoluble dans le pentane. Le coefficient d'absorption molaire à 524 nm de cette espèce est d'environ  $188 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$  dans l'acétonitrile.

La conductivité molaire moyenne d'une solution de ce composé à des concentrations variant entre  $4,6 \cdot 10^{-4}$  à  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L dans l'acétonitrile est de  $59,5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Des mélanges des espèces  $\text{X}_{505}$  et  $\text{X}_{524}$  sont obtenus si la synthèse entre le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{thf})]$  n'est pas faite en conditions rigoureusement anhydres. Les bandes d'absorptions étant larges, les maxima d'absorption de ces mélanges varient entre ces deux valeurs.

---

\* Une seconde bande (large) apparaît vers 620 nm. Cette bande apparaît progressivement et devient majoritaire après l'ajout de 3000 équivalents d'eau. Il y a peut être équilibre entre deux espèces. A l'échelle de la synthèse, cette observation n'a pu être reproduite. Au vu du grand nombre d'équivalents, soit l'équilibre est un effet de milieu, soit l'eau est un ligand très faible, facilement substituable.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé n'est pas bien résolu dans les solvants utilisés ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{THF-d}^8$  et  $\text{CD}_3\text{OH}$ ) mais aucun signal paramagnétique n'a été détecté. Ce composé serait donc diamagnétique comme  $\text{X}_{505}$ .

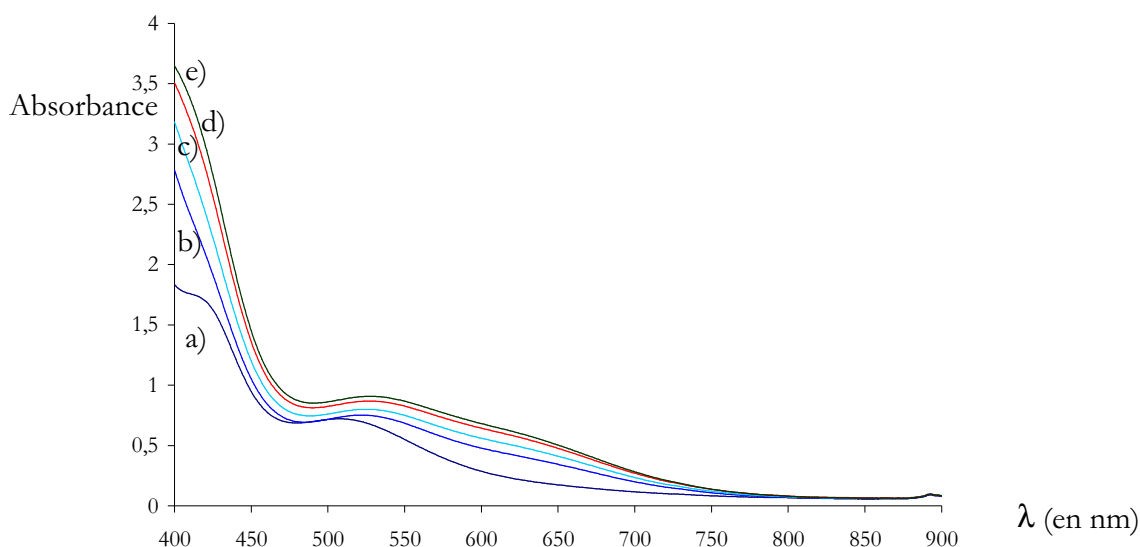


Fig. 3 : Suivi par spectroscopie UV-visible d'ajouts croissants d'eau à une solution 2,58 mM de  $\text{X}_{505}$  dans l'acétonitrile. Nombre d'équivalents d'eau: a) 0 ; b) 1667 ; c) 1985 ; d) 2299 ; e) 2614

### 3) $\text{X}_{698}$

En vue d'obtenir de façon reproductible l'espèce verte, nous avons voulu déplacer l'équilibre dans le sens de la fixation du chlorure sur le nickel. Nous avons donc ajouté un sel de chlorure,  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  aux espèces rouges. Le milieu devient vert dans l'acétonitrile et l'acétone, que l'on utilise  $\text{X}_{505}$  ou  $\text{X}_{524}$ . En revanche dans le DMSO, il faut chauffer à plus de  $100^\circ\text{C}$  pour observer le passage du rouge au vert (en présence d'un large excès de chlorure). Dans le chloroforme et le dichlorométhane, il n'y a pas de passage du rouge au vert même à reflux. L'espèce verte (que l'on notera  $\text{X}_{698}$ ) ainsi formée n'est pas le complexe vert  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (cf Fig. 4 et Fig. 5). Ses bandes d'absorption UV-visible ne sont pas les mêmes et à température ambiante, il n'est pas stable dans le dichlorométhane car la solution obtenue est rouge. Ses énergies de transition se situent à 698 et 656 nm.

#### a) Synthèse à partir de $\text{X}_{505}$

Dans l'acétonitrile, des titrages UV-visible d'une solution de  $\text{X}_{505}$  montrent qu'un équivalent de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  était nécessaire pour obtenir 97% de l'espèce verte  $\text{X}_{698}$  dont les maxima d'absorption caractéristiques se situent à 698 et 656 nm.

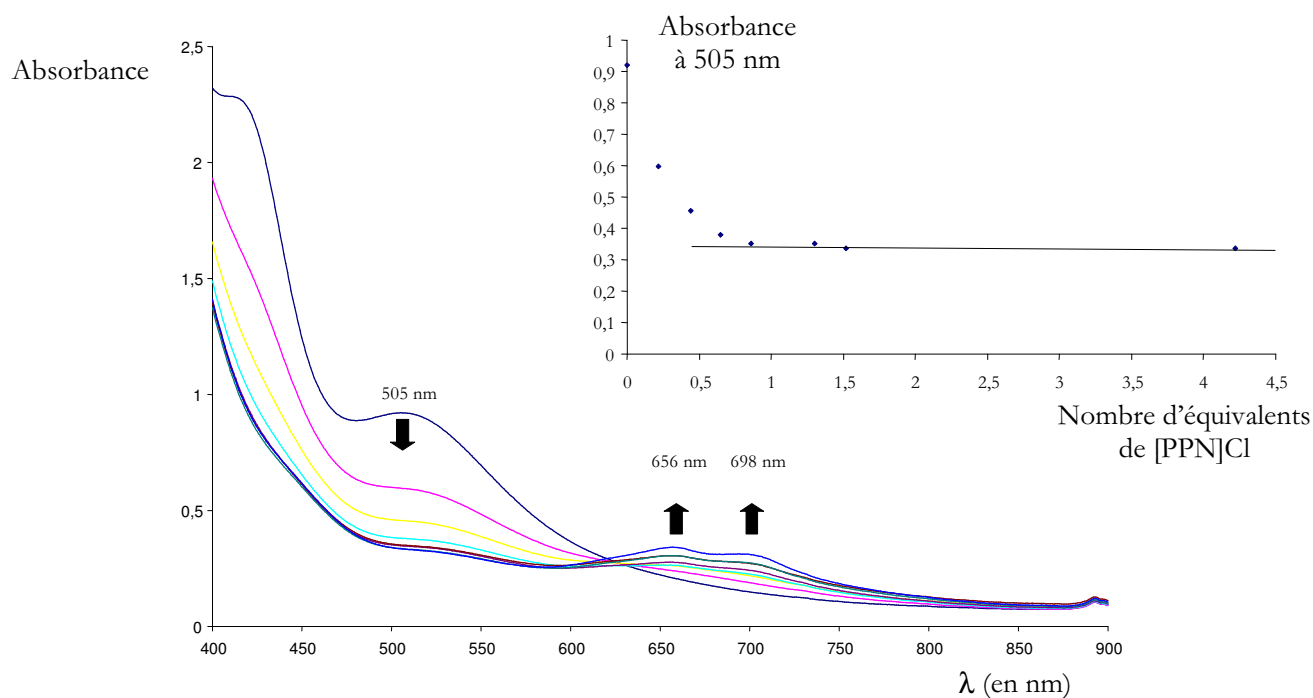


Fig. 4 : Suivi par spectroscopie UV-visible d'ajouts croissants d'une solution concentrée de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  à  $\text{X}_{505}$  dans l'acétonitrile. Nombres d'équivalents de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$ : 0; 0,22; 0,44; 0,65; 0,86; 1,3; 1,52 et 4,22.

#### b) Synthèse à partir de $\text{X}_{524}$

Comme pour  $\text{X}_{505}$ , l'ajout de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  à une solution de  $\text{X}_{524}$  a été suivi par spectroscopie UV-visible. La courbe de titrage montre l'apparition de la même espèce verte  $\text{X}_{698}$  caractérisée par deux bandes d'absorption à 698 et 656 nm. Deux points isobestiques vers 900 et 595 nm sont aussi présents. Cependant, à la différence de l'expérience précédente, douze équivalents de chlorure sont nécessaires pour obtenir 94% de l'espèce  $\text{X}_{698}$ . La différence de réactivité entre les espèces  $\text{X}_{524}$  et  $\text{X}_{505}$  pourrait s'expliquer par la présence dans  $\text{X}_{524}$ , d'un ligand axial coordonné au nickel, probablement une molécule d'eau que le chlorure substituerait..

Cependant, l'eau semble être un mauvais ligand du nickel comme l'ont montré les ajouts d'eau pour passer de  $\text{X}_{505}$  à  $\text{X}_{524}$  et de  $\text{X}_{698}$  à  $\text{X}_{524}$ . Dans ce cas, il est étonnant que douze équivalents de chlorures soient nécessaires pour la substituer!

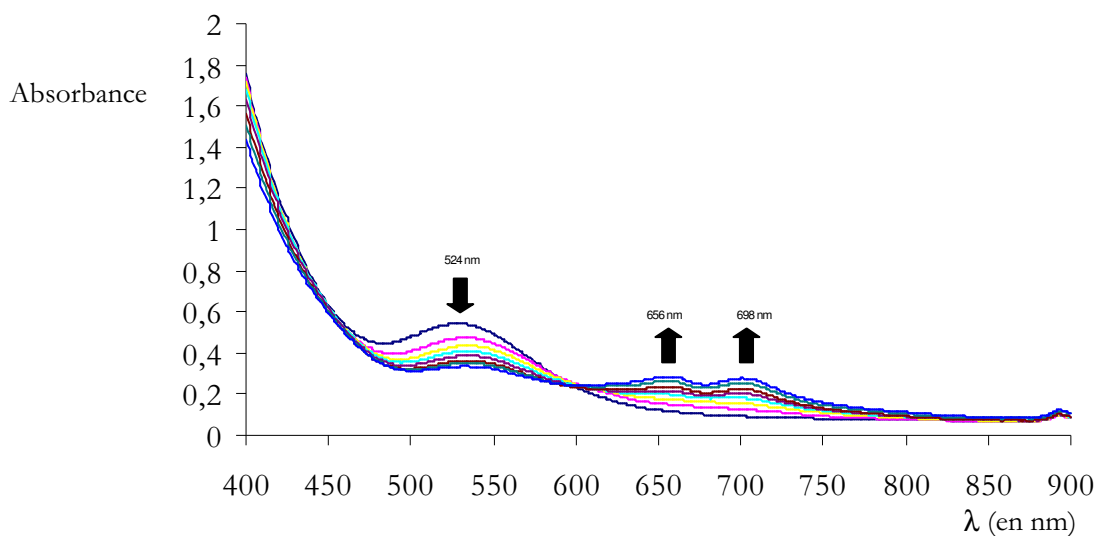


Fig. 5 : Suivi par spectroscopie UV-visible d'ajouts croissants d'une solution concentrée de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  à  $\text{X}_{524}$  dans l'acétonitrile.

Nombres d'équivalents de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$ : 0 ; 0,29; 0,58; 2,75; 5,63; 12,89 et 24,68

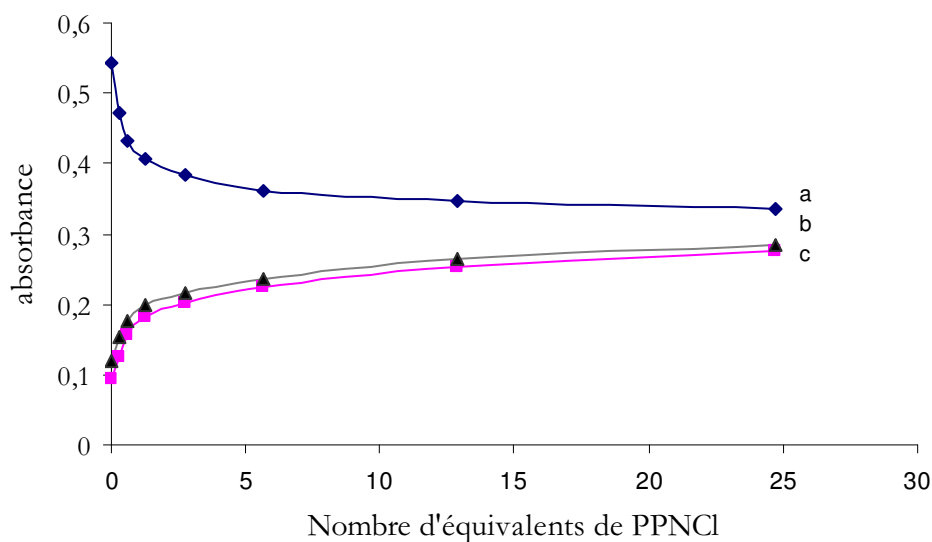


Fig. 6 : Evolution de l'absorbance des maxima d'absorption d'une solution  $\text{X}_{524}$  en fonction d'ajouts croissants d'équivalent de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  dans l'acétonitrile a) absorbance à 528 nm ; b) absorbance à 655 nm ; c) absorbance à 701 nm

Si de l'eau est ajoutée à cette espèce verte, on reforme l'espèce  $\text{X}_{524}$  (à 99% pour 100 équivalents d'eau). Au vu du grand nombre d'équivalents d'eau nécessaire, il est possible qu'il ne s'agisse que d'un effet de milieu.

### c) Caractérisations

La synthèse de  $\text{X}_{698}$  est parfaitement reproductible. L'ajout d'un équivalent de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  ou de chlorure de tétraéthylammonium à  $\text{X}_{505}$  dans l'acétonitrile permet d'obtenir quantitativement cette espèce. Une poudre verte peut être isolée par évaporation sous vide du solvant (acétone ou acétonitrile).

La détermination des coefficients d'absorptions molaires à 698 et 656 nm de  $\text{X}_{698}$  a pu être effectuée à partir d'une solution de  $\text{X}_{505}$  en supposant la réaction avec  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  totale, sans formation de produits secondaires. Il est d'environ  $88 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 656 nm et  $81 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 698 nm. La structure de ce composé est inconnue. Des essais de cristallisation ont été menés, mais  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  précipite en premier, brisant l'équilibre de formation de ce composé.

La conductivité moyenne d'une solution de ce composé contenant trois équivalents de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  à des concentrations en complexe nickel-ruthénium variant entre  $1,1 \cdot 10^{-4}$  à  $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  dans 5 mL d'acétonitrile est de  $368 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Une solution de  $\text{X}_{698}$  dans le diméthylformamide devient verte à  $100^\circ\text{C}$  et reste rouge en deçà. Nous suspectons des transitions de spins. À l'état solide, le solide  $\text{X}_{698}$  est vert. Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température (SQUID) de cet échantillon en poudre pour caractériser les propriétés magnétiques de ce composé, établir la valeur de son spin et éventuellement observer des transitions de spin. Nous avons aussi effectué ces mesures avec  $\text{X}_{505}$  qui est bas spin. Cette dernière mesure peut être considérée comme un blanc.

Aucune de ces expériences n'a permis de détecter de transition de spin contrairement à ce qui est observé en solution dans le DMF notamment. Le fait d'être à l'état solide change probablement la réactivité et le comportement magnétique de nos composés. En revanche, la courbe d'aimantation de  $\text{X}_{698}$  permet de confirmer que ce composé est haut spin. Le traitement précis des données est en cours mais certaines caractéristiques générales peuvent d'ores et déjà être données. Nous espérons pouvoir fournir les données complètes début septembre.

Le moment magnétique  $\mu_{\text{eff}}$  correspond à 20% près à la valeur attendue pour deux électrons célibataires ( $S=1$ ) d'après la relation  $\mu_{\text{eff}} = (n(n+1))^{1/2}$ .

Le magnétisme de ce composé augmente lentement en fonction de la température pour atteindre sa valeur maximale vers 100K. Cette lente augmentation peut s'expliquer par un écart en champ nul important. Par exemple le complexe  $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NNSS}}^1)]$ , possède un écart en champ nul de  $53 \text{ cm}^{-1}$  (cf Fig. 7).<sup>3</sup> Il s'agit à notre connaissance de la plus grande valeur pour un complexe de nickel et d'une des plus grandes parmi tous les métaux.<sup>4</sup> La susceptibilité magnétique maximale de ce

composé est atteinte vers 100 K comme dans notre cas. Des expériences de RPE en champ fort à 4K n'ont pas permis de détecter un signal pour ce composé, ce composé n'étant pas haut spin à cette température. Nous n'avons donc pas pu déterminer l'écart en champ nul de  $X_{698}$ . Il doit cependant être de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\text{cm}^{-1}$ .

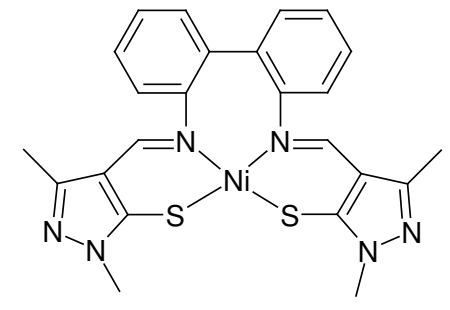


Fig. 7 : Complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{NNSS}})]$  dont l'écart en champ nul D est de  $53 \text{ cm}^{-1}$ .

Les grandes valeurs d'écart en champ nul sont favorisées par six critères. Parmi eux, quatre sont remplis par  $X_{698}$ , à savoir : un spin bas mais supérieur à 1, une coordinence faible, de basses énergies des transitions d-d (inférieures à  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) et une grande asymétrie de la coordinence. La détermination des deux autres paramètres (constante de couplage spin-orbite et composantes du tenseur  $\Lambda$ ) nécessite des calculs plus poussés et sont peut-être aussi remplis.

### C) Discussion:

#### 1) L'équilibre haut et bas spin

Le thermochromisme semble indiquer des transitions de spin à basse température en solution. Les expériences de SQUID ont montré que le complexe  $X_{698}$  était haut-spin à température ambiante. Ces expériences n'ont pas permis d'observer des transitions de spins à l'état solide. Cela est en apparence en contradiction avec certains résultats. Mais ces différentes expériences n'ont pas été effectuées dans les mêmes milieux (solide pour le SQUID, liquide pour la RMN et le thermochromisme) ni dans les mêmes gammes de température. Cela explique les différences de comportement. Nous n'avons pas eu assez de  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  pour mener des études magnétiques de ce composé.

Les complexes de nickel (II) dans un environnement pyramide à base carré sont connus dans des états haut et bas spin.<sup>5</sup> Les espèces vertes sont paramagnétiques d'après l'allure des spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces composés. Cela semble être dû à la présence d'un ligand chlorure sur le nickel comme pour  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  et probablement pour  $X_{698}$ . En effet, la géométrie plan carrée défavorise les états haut spin pour les configurations d<sup>8</sup>. En géométrie pyramide à base carrée (symétrie  $C_{4v}$ ), les états haut-spin sont plus accessibles.<sup>6</sup>



Des mesures de XAS au seuil L des états Ni-SU et Ni-CO des hydrogénases  $[\text{NiFe}]$  suggèrent fortement la présence de Ni(II) haut spin au sein du site actif.<sup>2</sup> Des simulations DFT de la géométrie du site actif pour les états Ni-SIa et Ni-R étayent ces observations, les états haut-spin permettant de mieux reproduire les données cristallographiques que les états bas-spin.<sup>1</sup>

## 2) La conductivité

Les mesures de conductivité permettent de connaître le type d'électrolyte présent en solution. Dans l'acétonitrile, un électrolyte 1:1 possède une conductivité molaire comprise entre 120 et 160  $\mu\text{S}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$  lorsque les composés sont à des concentrations proches de  $10^{-3} \text{ M}$ .<sup>7</sup>

Un échantillon de  $\text{X}_{968}$  a été préparé en ajoutant trois équivalents de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  à  $\text{X}_{505}$ . Il contient donc trois mole de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  par mole de  $\text{X}_{968}$ . La conductivité de la solution de cet échantillon est égale à 368  $\mu\text{S}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$  soit celle de trois électrolytes 1:1 de conductivité moyenne 123  $\mu\text{S}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . Cela indique qu'au moins un ligand chlorure est coordonné au nickel. En effet, si la conductivité n'était due qu'aux sels  $[\text{PPN}]\text{Cl}$ , le complexe nickel ruthénium serait alors neutre, comme  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ . Le  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  ne servirait qu'à déplacer l'équilibre. L'autre hypothèse est que deux des électrolytes 1:1 sont des sels de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  et le troisième une espèce du type  $[\text{NiCl}_2(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]\text{PPN}$ . Dans ce complexe deux chlorures sont coordonnés au nickel. Cela explique qu'un seul équivalent de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  suffise à former  $\text{X}_{698}$  à partir de  $\text{X}_{505}$ .

Les conductivités des espèces  $\text{X}_{505}$  et  $\text{X}_{524}$  sont respectivement de 61 et 59,5  $\mu\text{S}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . Cela ne correspond pas à un électrolyte 1:1. Cependant, la conductivité molaire d'un composé neutre proche structuralement, le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  est de 16  $\mu\text{S}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . Les complexes  $\text{X}_{505}$  et  $\text{X}_{524}$  sont donc vraisemblablement des électrolytes 1:1 pour lesquelles la formation de paire d'ions diminue la conductivité. Ces espèces ne posséderaient donc pas de ligand chlorure coordonné au nickel. La formation de dimères du type  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})(\text{xbsms})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}$  dans lesquels un chlorure ponterait deux nickel peut aussi expliquer ce résultat puisque ce type de composé aurait une conductivité molaire de 122 et 119  $\mu\text{S}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$  pour respectivement  $\text{X}_{505}$  et  $\text{X}_{524}$ , correspondant à des électrolytes 1:1.

## 3) Nature des espèces:

La sphère de coordination de complexes de nickel en géométrie plan-carré possède deux positions vacantes, le nickel ayant six sites de coordination et le ligand tétradente n'en occupant que quatre. Les exemples du complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  vert et du complexe<sup>8</sup>  $[\text{Ni}(\text{em})]^{2-}$  qui peut accommoder un ligand pyridine en position axiale, montrent qu'au moins un site axial

peut être occupé. La coordination/décoordination de tels ligands pourrait expliquer la formation de tel ou tel produit. Un ou deux ligands peuvent se coordonner au nickel, mais la présence de deux ligands pourrait entraîner une gêne stérique importante avec les ligands portés par le ruthénium.

La différence entre ces produits provient d'un changement affectant le nickel. Un des aspects les plus importants est la coordination ou non de ligands chlorures au nickel. Plusieurs paramètres favorisant cette coordination ont pu être déterminés:

- la présence d'un excès de chlorure
- la polarité du solvant
- la température

La coordination ou non de ligands sur le nickel permet d'expliquer toutes les observations: paramagnétisme versus diamagnétisme, effets du solvant, d'ajouts d'eau, de chlorures ou de sels d'argent sur les équilibres.

On peut cependant s'interroger sur le rôle du contre ion chlorure au sein des espèces du type  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ . En effet, dans le complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , le chlorure coordonné au nickel est ce contre-ion chlorure. S'il y a un équilibre entre ces deux espèces, pourquoi l'ajout d'un et un seul équivalent de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  à  $\text{X}_{505}$  ne déplace t'il pas simplement cet équilibre mais conduit à la formation d'un nouveau composé? On peut envisager un effet coopératif conduisant à la coordination de deux ligands chlorures simultanément. Il peut y avoir un équilibre entre des espèces haut et bas spins de même poids moléculaires et coordination d'un autre ligand.

Pour l'heure, la nature des ligands axiaux du nickel n'est pas connue avec certitude (cf Fig. 8). Il semble cependant que les espèces rouges  $\text{X}_{505}$  et  $\text{X}_{524}$  ne contiennent pas de ligands chlorures sur le nickel contrairement aux espèces vertes  $\text{X}_{698}$  et  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ .  $\text{X}_{505}$  ne posséderait aucun ligand axial alors que  $\text{X}_{524}$  aurait une molécule d'eau. Le schéma ci après résume les données de réactivité obtenues et propose des structures pour les différents complexes obtenus.

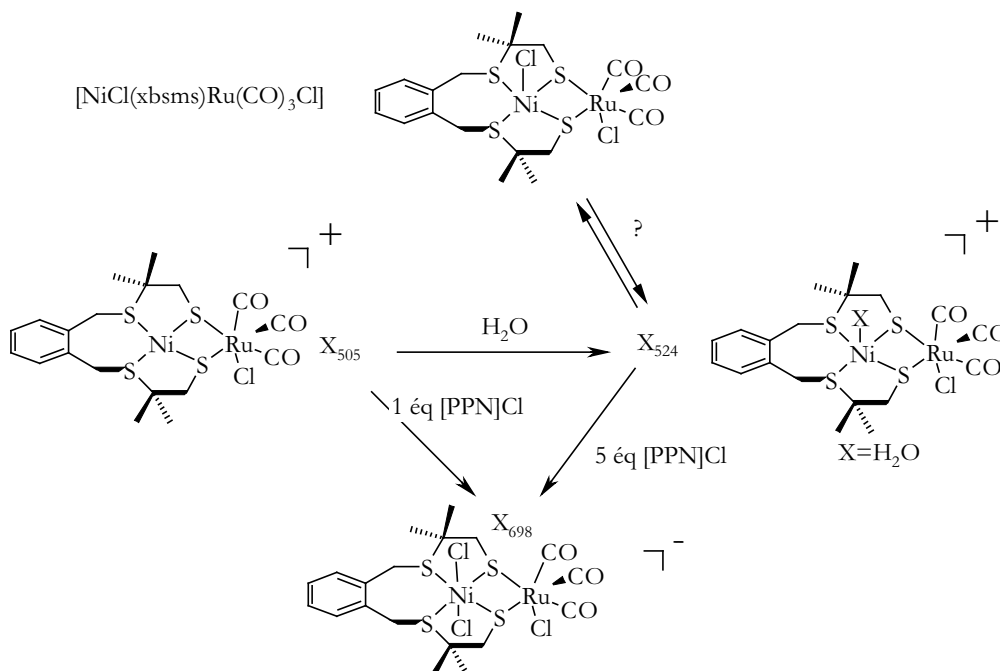


Fig. 8 : Proposition d'interprétation des structures des quatre dérivés du  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ .

Les complexes de nickel peuvent avoir une chimie difficile à maîtriser. Par exemple, le complexe<sup>9</sup>  $[\text{Ni}(\text{L}3)]$  (où  $\text{L}3 = 3,11\text{-dithia-}7,17\text{-diazabicyclo}[11.3.1]\text{heptadéca-}1(17),13,15\text{-triène}$ ) peut former une grande variété de composés colorés selon la présence des ligands monodentes liés au nickel (eau, acétonitrile, pyridine, bipyridine, halogènes). Il peut en effet coordiner une ou deux molécules d'eau, une molécule d'acétonitrile, un ou deux halogénures avec des changements de coloration assez importants (rouge, cyan, pourpre, bleu et jaune-vert). Ces changements de coordination s'accompagnent d'importants réarrangements du ligand tétradente autour du nickel, compatibles avec la structure monométallique de ce complexe.

Au sein du site actif, le nickel possède dans plusieurs états redox un cinquième ligand monodente dont la nature change au cours du cycle catalytique et dans les états inactifs. Des ligands oxygénés comme l'eau ou des peroxos sont présents dans les états oxydés.<sup>10</sup> Les dérivés  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  montrent que la coordination d'un cinquième ligand au nickel dans un environnement totalement soufré, dont probablement de l'eau, est possible.

#### **D) Conclusions et perspectives**

La recherche d'un mode opératoire reproductible pour l'obtention du complexe vert  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  n'a pas encore permis d'isoler de grandes quantités de ce complexe. Nous n'avons en conséquent pas pu effectuer toutes les analyses nécessaires, notamment des mesures de magnétisme et de réactivité avec d'autres ligands. Trois nouvelles espèces ont été

découvertes qui diffèrent par la présence et la nature d'un ou plusieurs ligands axiaux chlorure et aquo du nickel. En l'absence de structures par diffraction des rayons X de ces composés, des mesures de thermogravimétrie pourront peut être nous aider à confirmer les structures proposées pour les espèces  $\text{X}_{505}$ ,  $\text{X}_{524}$  et  $\text{X}_{698}$ .

Des études similaires utilisant d'autres sels d'halogénures comme les fluorures sont envisagées et pourraient permettre de mieux comprendre la réactivité de la ou les position(s) axiale(s) de ce complexe. En effet, cette position ne semble pas réactive chez les autres composés étudiés comme par exemple le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  qui possède lui aussi un contre ion chlorure. L'entité organométallique  $\{\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}\}^+$  semble donc jouer un rôle particulier et exerce une nette influence sur la paire d'ion complexe-chlorure.

## Partie expérimentale

### 1) SQUID

Les mesures de magnétisme ont été faites entre 2 et 300K à 0,5T sur un magnétomètre Quantum Design Superconducting Quantum Interference Device (SQUID). Les échantillons ont été placés dans un porte échantillon de Macor qui a été calibré indépendamment.

Synthèse de  $\text{X}_{698}$  pour l'expérience de Squid en cours de traitement et de conductimétrie. Cette réaction a été faite sous argon et utilise les techniques Schlenk standards.

29,6 mg (0,0475 mmol) de  $\text{X}_{505}$ , et 88,7 mg de  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  (0,154 mmol, 3,25 équivalents) sont placés dans un tube de Schlenk et dissous dans 5 mL d'acétonitrile distillé sous argon. La solution devient immédiatement verte. Un suivi par UV-visible confirme la disparition de la bande de  $\text{X}_{505}$  et l'apparition de celles de  $\text{X}_{698}$ . Après évaporation du solvant, 118,3 mg (100%) d'une poudre verte sont obtenus.

### 2) Mesures de conductimétrie:

Elles ont été effectuées sur un conductimètre Metrohm 712 à électrode de platine dans une cellule adaptée. Les mesures ont été faites dans l'acétonitrile à trois concentrations différentes (entre 2 et  $10 \cdot 10^{-4}$  mol/L) après étalonnage de l'appareil au moyen d'une solution de KCl 0,1 M de conductivité standard 12,88mS diluée cent fois.

## Bibliographie

---

<sup>1</sup> H. J. Fan, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 394-395

<sup>2</sup> H. X. Wang, C. Y. Ralston, D. S. Patil, R. M. Jones, W. Gu, M. Verhagen, M. Adams, P. Ge, C. Riordan, C. A. Marganian, P. Mascharak, J. Kovacs, C. G. Miller, T. J. Collins, S. Brooker, P. D. Croucher, K. Wang, E. I. Stiefel, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10544-10552

<sup>3</sup> H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4467-4476

<sup>4</sup> R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 757-815

<sup>5</sup> A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, (2<sup>ème</sup> édition), **1986**, Elsevier, New York

<sup>6</sup> T.A. Albright, J.K. Burdett, M.H. Whangbo, *Orbital interaction in chemistry*, **1985**, Wiley Interscience.

<sup>7</sup> W.J. Weary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81-122.

<sup>8</sup> H. J. Kruger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 734-742

<sup>9</sup> A. Tamayo, J. Casabo, L. Escriche, C. Lodeiro, B. Covelo, C.D. Brondino, R. Kivekäs, R. Sillampää, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3, 1140-1149

<sup>10</sup> i) Y. Nicollet, C. Piras, P. Legrand, C.E. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *Structure*, **1999**, 15, 13-23

ii) A. Volbeda, M.H. Charon, C. Piras, *Nature*, **1995**, 373, 580-587

Chapitre 5 : Activité de type hydrogénase de  
nouveaux complexes modèles du site actif des  
hydrogénases [NiFe]:

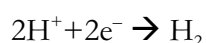
L'hydrogène est pressenti pour remplacer le pétrole dans de nombreuses applications notamment les transports grâce aux piles à combustibles. Cependant, sa production ainsi que la conversion de l'énergie chimique contenue dans la liaison H–H en énergie électrique se heurtent à de nombreux problèmes, notamment de coûts et de disponibilité du platine utilisé comme catalyseur dans les électrolyseurs et les piles à combustibles. L'étude de composés catalysant la réaction réversible d'oxydation et de production du dihydrogène est donc de toute première importance.

Les hydrogénases sont les seuls catalyseurs moléculaires capables d'effectuer cette réaction avec une vitesse appréciable à un potentiel très proche du potentiel thermodynamique. Tous les autres catalyseurs homogènes n'effectuent cette réaction que dans un sens, avec des surtensions d'activation beaucoup plus grandes et de plus faibles vitesses.

L'objet de ce chapitre est de caractériser l'activité de complexes originaux modèles des hydrogénases [NiFe] dont les synthèses ont été décrites au chapitre 2. Le test d'activité que nous avons le plus étudié est la réduction des protons par voie électrochimique. Les différences d'activités observées pour les différents composés permettront de dégager les paramètres importants à la catalyse de cette réaction. Enfin, nous essaierons de mettre en évidence la formation d'hydrures et de complexes métal-dihydrogène comme intermédiaires clefs de cette catalyse par analogie avec ce qui est connu du cycle catalytique des hydrogénases [NiFe].

### **A) Réduction des protons ou "*hydrogen evolution reaction*" (her):**

Nous allons nous intéresser à la production catalytique d'hydrogène moléculaire par réduction des protons. Dans le cas d'une réaction électrochimique, le pouvoir réducteur est fourni par les électrodes. Le bilan de la réaction est le suivant :



L'électrochimie permet d'accéder à de nombreuses informations thermodynamiques et cinétiques. Certaines sont inhérentes à la technique et d'autres communes avec la chimie catalytique.

#### **1) Les paramètres électrochimiques**

Deux paramètres sont importants:

-D'une part, le rendement faradique correspond au rendement chimique de cette réaction par rapport à la quantité d'électrons échangés. Tous les électrons fournis à la solution électrolysée ne sont pas forcément utilisés pour une seule réaction. Le rapport entre le nombre d'électrons utilisés par une réaction électrochimique et le nombre d'électrons fournis au milieu définit le rendement faradique d'une réaction électrochimique. Les réactions secondaires peuvent être une réaction du solvant ou des réactions parasites liées à l'existence d'autres espèces électroactives dans le milieu.

-D'autre part le rendement énergétique correspond au rapport de l'énergie chimique contenu dans le dihydrogène produit (respectivement oxydé) et de l'énergie électrique dépensée (respectivement produite). En électrochimie la quantité d'énergie nécessaire à cette réaction est déterminée par le potentiel (en Volt) du processus catalytique étudié. Plus ce potentiel est élevé en valeur absolue, plus la dépense énergétique sera grande. Cette dépense énergétique est actuellement minimale avec le platine.

Pour effectuer une réaction électrochimique dans une solution, il faut imposer un potentiel d'électrode  $E$  différent du potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ . Cela revient à imposer une surtension  $\eta$  (ou surpotentiel) d'électrode où  $\eta = E - E_{eq}$ . Lorsque la surtension est nulle, le courant est aussi nul, le système étant à l'équilibre. Lorsque  $\eta \neq 0$ , cette différence crée un déséquilibre du système provoquant une évolution plus ou moins rapide tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. Cette évolution s'accompagne d'un transfert d'électrons et donc d'un courant. Cependant, le courant peut rester nul pour des surtensions non-nulles. On dit que la vague redox possède une surtension d'activation  $\eta_{act}$  correspondant à  $\eta_{act} = E_{i \neq 0} - E_0$ . Ces surtensions d'activation peuvent être dues à de faibles vitesses de transfert de charge, de transport de matière et/ou ionique.

Il existe donc une relation entre la surtension (et plus généralement entre le potentiel) et l'intensité du courant. Par exemple les équations de Tafel:  $\eta(\text{en mV}) = a + b \ln(i)$  avec  $a = RT/(\alpha n F) \ln(i_0)$  et  $b$  qui est la pente de Tafel (en mV) montrent que plus la surtension sera élevée et plus le courant sera important (en valeur absolue) et donc plus la vitesse de la réaction électrochimique sera grande. Cependant, plus la surtension sera importante et plus l'énergie fournie et donc la dépense énergétique sera grande alors que le rendement énergétique diminuera. A potentiel égal, l'intensité du courant dépend des facteurs  $a$  et  $b$ .

## 2) Les catalyseurs hétérogènes

La réduction des protons en hydrogène est une réaction électrochimique connue depuis longtemps et l'une des plus étudiées. Sur électrode de platine, elle définit le potentiel standard de l'électrode à hydrogène (ESH). Cette réaction est aussi appelée *her* pour « hydrogen evolution reaction ». Dans l'eau, elle définit la limite cathodique du domaine d'électroinactivité. Elle présente de fortes surtensions d'activation selon le type d'électrode et le solvant utilisés.

La plupart des métaux peuvent être utilisés comme électrodes pour catalyser la réduction des protons. L'activité de ces électrodes est mesurée à l'aide de droites de Taffel. Les surtensions d'activation peuvent être corrélées à la force de la liaison M-H (M étant le matériau de l'électrode et H un atome d'hydrogène adsorbé à la surface). Ainsi la courbe de Vulcano montre que la force



de cette liaison est optimale (ni trop forte ni trop faible) pour le platine (cf Fig. 1). Avec le platine, le mécanisme de formation du dihydrogène est homolytique, l'étape limitante étant la réaction de couplage des deux atomes d'hydrogène adsorbés. Le nickel et le fer forment des électrodes assez efficaces. Au niveau industriel, ce sont les électrodes de nickel et non de platine (trop cher) ou de fer (faible durée de vie) qui sont utilisées. L'activité d'électrodes hétérogènes (nickel-soufre, nickel-molybdène par exemple) n'est pas prédictible à priori.

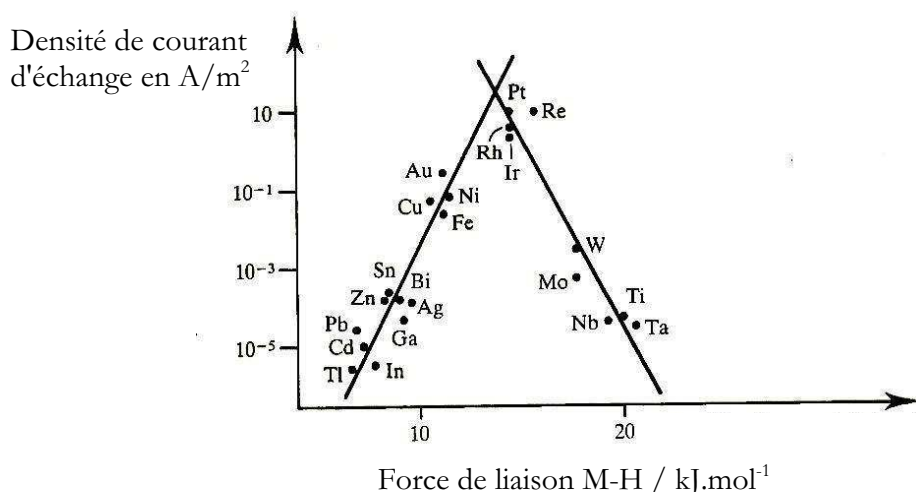


Fig. 1 : Courbe de Vulcano montrant la densité de courant d'échange en fonction de la force de la liaison métal-hydrure pour différentes électrodes métalliques.

En catalyse hétérogène, l'électrode sert à la fois à transporter les électrons et à catalyser l'*her*. Cette réaction est bien localisée car elle se déroule à la surface de l'électrode. Les transferts électroniques sont donc très rapides. De plus, la surface de l'électrode est un paramètre intrinsèque de l'activité en *her* du matériau de l'électrode. Le mécanisme réactionnel est généralement différent et plus simple que pour la catalyse homogène et est souvent plus simple à modéliser.

### 3) Les catalyseurs homogènes

Dans ces travaux, nous nous sommes placés dans des conditions de catalyse homogène.

#### a) Les paramètres catalytiques

En plus des paramètres électrochimiques décrits ci-dessus, deux critères sont importants pour définir l'activité d'un catalyseur homogène.

-Le nombre de cycles catalytiques effectués est fréquemment appelé TON pour "Turn-over number". Ce critère mesure la stabilité de l'activité du catalyseur dans le temps.

-La vitesse de catalyse est mesurée par la fréquence de cycles catalytiques souvent nommée TOF pour "Turn-over frequency". Elle mesure le nombre de cycles catalytiques

effectués en un temps donné, généralement 1 heure pour une réaction électrocatalytique. Cette grandeur est reliée à l'intensité du courant mesurée.

Ces deux paramètres sont d'égale importance. Ils peuvent atteindre des valeurs très importantes comme pour le complexe *trans*-RuCl<sub>2</sub>[(*S*)-tolbinap][(*S*, *S*)-dppe] (dppe = 1,2-diphenyl éthylènediamine), tolbinap = 2,2'-bis(ditolylphosphino)-1,1'-binaphtyle) qui catalyse l'hydrogénation de l'acétophénone avec 2400000 cycles catalytiques à la vitesse de 228000 cycles catalytiques par heure.<sup>1</sup> Le mécanisme d'une telle réaction est illustré Fig. 2. La comparaison de l'activité de catalyseurs redox entre eux est difficile car s'appuie sur quatre paramètres différents: le potentiel d'électrocatalyse, le rendement faradique, le nombre de cycles catalytiques effectués et la fréquence de cycles catalytiques qui ne sont a priori pas liés.

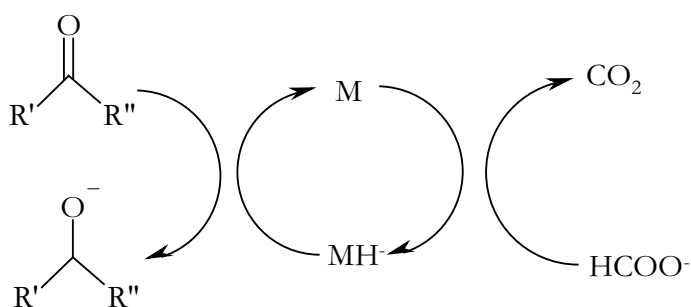


Fig. 2 : Mécanisme de la catalyse d'hydrogénation d'une cétone par le formiate en milieu homogène.

### b) Spécificité d'une réaction électrocatalytique homogène:

Dans ce cas, le catalyseur n'est plus l'électrode mais un complexe en solution. Ce catalyseur homogène sera donc en interaction avec l'électrode qui lui fournira un pouvoir oxydant ou réducteur mais aussi avec le substrat.

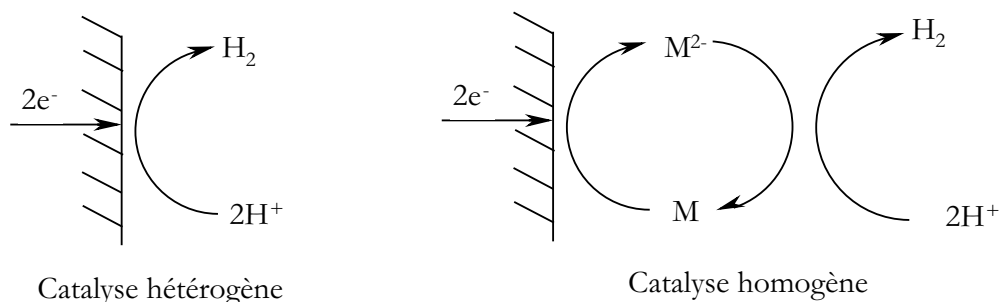


Fig. 3 : Mécanismes simplifiés de la catalyse homogène et hétérogène de réduction des protons

La Fig. 3 décrit de manière simplifiée le mécanisme de la catalyse homogène dans le cas de la réduction des protons. En catalyse homogène, l'électrode peut avoir une influence sur l'activité des catalyseurs du point de vue de la vitesse réactionnelle et du potentiel de réduction des protons. En effet, la vitesse de la réaction catalytique peut être limitée par l'accessibilité du

catalyseur à l'électrode ainsi que par le transfert électronique entre le catalyseur et l'électrode. L'immobilisation du catalyseur à l'électrode, notamment par greffage, permet de s'affranchir du problème de la mobilité du catalyseur en solution. De plus, le nombre de sites catalytiques peut être connu avec précision. Dans un premier temps, il est important que l'activité d'un catalyseur soit bien étudiée en milieu homogène.

Si la courbe de Vulcano (cf Fig. 1) offre une explication simple de l'activité de réduction des protons sur électrode métallique, aucune étude générale exhaustive n'a jusqu'alors permis de déterminer les paramètres intrinsèques importants pour l'électroréduction catalytique des protons en phase homogène.

#### **4) Les techniques et les conditions opératoires**

Deux grandes techniques électrochimiques ont été utilisées pour caractériser l'activité des nos composés en réduction des protons: la voltampérométrie cyclique et l'électrolyse à potentiel contrôlé. Les électrodes de travail fournissent le pouvoir réducteur nécessaire à la production d'hydrogène à partir des protons.

##### **a) La voltampérométrie cyclique :**

La réduction des protons par un catalyseur homogène peut être suivie par voltampérométrie cyclique à conditions que l'électrode utilisée ne catalyse pas cette réaction dans la gamme de potentiels étudiés. En milieu acide, une vague cathodique peut être détectée. Si le système est lent, elle est irréversible car l'hydrogène produit s'échappe rapidement de la proximité de l'électrode. En l'absence de catalyseur homogène, la vague de réduction des protons apparaît à un potentiel qui dépend des conditions opératoires (voir pages suivantes).

Le comportement d'une vague electrocatalytique est illustré Fig. 4 dans le cas simple d'un mécanisme EC (réaction électrochimique suivie d'une réaction chimique). Si une réaction chimique suit un processus électrochimique, le potentiel de pic associé à cette vague diminue en valeur absolue par rapport au processus électrochimique pur. Si la réaction chimique régénère l'espèce de départ, le processus devient catalytique et la vague précédente augmente en intensité. La vague propre du catalyseur peut aussi être observée si la vitesse de catalyse est très élevée car le catalyseur aura consommé tout le substrat de la couche de diffusion.

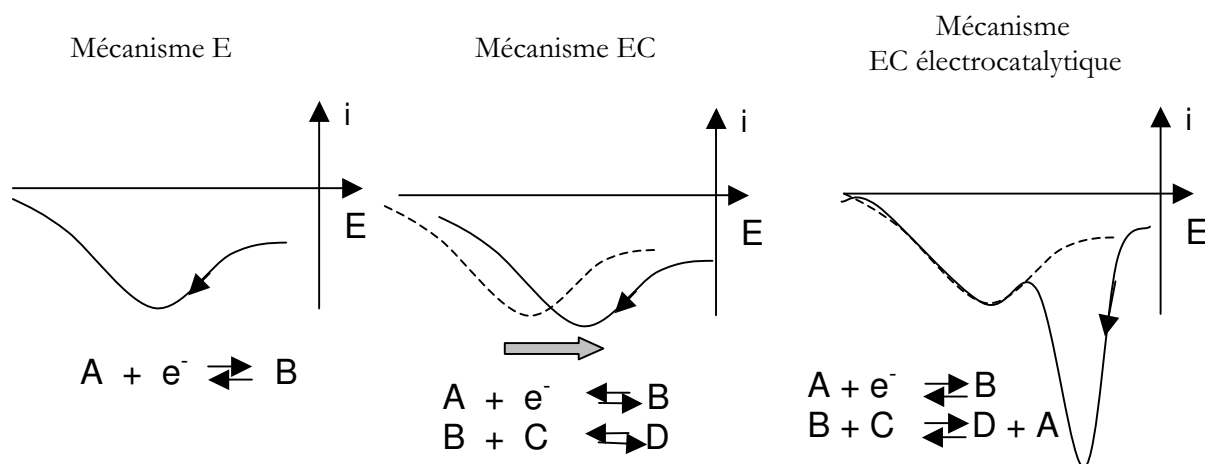


Fig. 4 : Evolution d'une vague électrochimique en voltampérométrie cyclique en fonction du mécanisme.

Il a été montré pour un mécanisme EC électrocatalytique que lorsque des quantités croissantes de substrat sont ajoutées, la hauteur de cette vague augmente et qu'en régime de "catalyse totale" le potentiel de pic de cette vague augmente aussi en valeur absolue.<sup>2</sup> La "catalyse totale" correspond à un régime dans lequel le catalyseur est si rapide que la diffusion devient limitante. Le processus de réduction des protons est plus complexe puisque dans le plus simple des cas, le mécanisme comprend deux étapes de transfert monoélectronique et deux réactions chimiques. Cependant ces résultats sont transposables dans une certaine mesure à l'*her*.<sup>35</sup> En effet, la surtension d'activation de la vague de réduction des protons est fortement diminuée en présence d'un catalyseur homogène. De plus, l'intensité et le potentiel de la vague de réduction dépendent de la quantité d'acide et de la fréquence de cycle du catalyseur.

La voltampérométrie cyclique ne permet de détecter que des réactions qui sont relativement rapides. Pour une réaction du second ordre, la constante de vitesse minimale a été estimée à  $100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>3</sup> En supposant que la vague électrocatalytique de l'*her* s'étale sur 500 mV, avec un balayage de  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , la réaction ne peut être observée que pendant 1 seconde. Les études des catalyseurs d'*her* utilisent rarement des vitesses de balayages inférieures à  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui permet d'étudier la réaction sur une échelle de temps de 25 secondes.

L'avantage de cette technique par rapport aux tests chimiques est que l'on balaye une large gamme de potentiels. A condition que la catalyse soit rapide, on accède ainsi directement au potentiel de réduction des protons même pour les catalyseurs qui ont des surtensions d'activation importantes. Par ailleurs, l'intensité de la vague électrocatalytique nous renseigne sur la fréquence de cycles du catalyseur. Certaines informations mécanistiques peuvent être déduites de l'allure des voltampérogrammes et les modélisations de ces derniers permettent alors d'accéder à des données cinétiques et thermodynamiques.

### i. Nature du solvant:

Le site actif des hydrogénases se situe dans un environnement protéique qui le stabilise par exemple par formation de liaisons hydrogènes avec les ligands cyanures du fer.

Les modèles structuraux de ces enzymes sont généralement étudiés dans les solvants organiques car ils y sont plus solubles qu'en milieu aqueux. Les solvants utilisables doivent posséder un domaine d'électroinactivité cathodique important afin de permettre l'observation de la réaction de réduction des protons. De plus, nous avons choisi d'utiliser des solvants polaires, protophiles et aprotiques comme le DMF et l'acétonitrile afin de favoriser la solubilisation et la dissociation de sels acides comme le chlorure de triéthylammonium.

### ii. Nature de l'électrode et de l'acide:

Nous avons vu que la plupart des électrodes métalliques catalysaient l'*her*, la meilleure en terme de densité de courant d'échange étant le platine. D'autre part, on ne connaît pas avec précision le potentiel thermodynamique  $E^0$  de réduction des protons de chaque acide dans les solvants organiques. Nous supposons qu'il correspond à celui de la réaction catalysée par le platine. Le potentiel de la vague d'*her* diffère selon l'électrode, les solvants et les acides (cf Tab. 1 et Tab. 2).

Acide	Acétonitrile	DMF	DMSO
$\text{Et}_3\text{NH}^+$ (vs acide picrique)	18,7	9,25	9
$p\text{-CNPhNH}_3^+$	7,6	N.D.	N.D.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	7,2	3	0

Tab. 1 : Valeurs des pKa de quelques acides dans différents solvants<sup>6</sup>

Acide 10mM	Electrode : Pt Solvant : DMF	Electrode : Pt Solvant : MeCN	Electrode : Carbone vitreux Solvant : DMF	Electrode : Carbone vitreux Solvant : MeCN
$\text{Et}_3\text{NHCl}$	-0,93 V	-1,00 V	<-2V	<-2V
$\text{Et}_3\text{NHBF}_4$	-0,93 V	-0,99 V	-1,55 V	-1,54 V
$p\text{-CNPhNH}_3\text{BF}_4$	-0,348 V	[-0,2; -0,3 V]	$\approx$ -1,8 V	-1,31 V
$\text{HBF}_4$	-0,345 V	-0,18 V	-1,60 V	-1,08 V
$\text{CF}_3\text{COOH}$	-0,52 V	-0,44 V	?	-1,45 V

Tab. 2 : Potentiel de la vague d'*her* en fonction du solvant, de l'électrode et de l'acide vs Ag/AgCl/KCl à 100 mV.s<sup>-1</sup>

Les conditions choisies doivent permettre d'observer l'activité spécifique de notre composé. En aucun cas, l'électrode de platine ne doit être utilisée car elle masque tout ou partie de l'activité intrinsèque du catalyseur. Elle a malgré tout été utilisée dans certains travaux pour caractériser l'activité de complexes de nickel.<sup>4</sup> Nous avons donc retenu comme électrodes de travail celles à base de carbone (graphite, carbone vitreux) ou de mercure pour les électrolyses. Le mercure est un des métaux présentant la plus forte surtension d'activation pour l'*her*.<sup>5</sup>

Le potentiel de la vague de réduction d'*her* dépend fortement de la nature de l'acide. Cela peut se rationaliser par analogie avec le milieu aqueux : plus le pH est faible (et donc l'acide fort), plus le potentiel de réduction des protons sera haut ( $E = E^\circ - 0,06\text{pH}$ ). En milieu organique, plus le pKa d'un couple acido-basique est fort, plus l'acide sera dissocié et plus la concentration en protons solvatés sera grande. Il est difficile de comparer le même acide dans des solvants différents car la nature du proton solvaté change. L'acide le moins fort de cette série est le chlorure de triéthylammonium qui ne donne pas de vague électrocatalytique sur électrode de carbone vitreux. Le tétrafluoroborate de triéthylammonium se réduit à un potentiel supérieur au chlorure correspondant dans les solvants utilisés. Le pKa du couple triéthylamine/picrate de triéthylammonium est de 9,25 dans le DMF et 18,7 dans l'acétonitrile (cf Tab. 1).<sup>6</sup>

L'électrode de carbone permet la réduction de certains acides sans l'aide d'un autre catalyseur. Il est donc important de bien choisir l'acide et le solvant en fonction de l'activité de notre catalyseur. Le premier acide qui doit être testé est le chlorure de triéthylammonium car c'est le plus faible de ceux décrits Tab. 2. Cela correspond aux conditions les plus douces. L'utilisation d'un acide plus fort peut être utile pour protoner le complexe et permettre de catalyser la réduction des protons selon un autre mécanisme nécessitant de plus faibles surtensions d'activation.

### **b) Electrolyse**

La voltampérométrie cyclique permet de savoir si un composé catalyse l'électroréduction des protons et à quel potentiel. Cependant, cette technique ne permet pas d'analyser et de quantifier le dihydrogène produit et d'étudier la stabilité de l'activité du catalyseur sur un temps plus long et donc sur un grand nombre de cycles. Ceci justifie l'emploi de l'électrolyse à potentiel contrôlé qui permet d'étudier l'activité de ces catalyseurs sur plusieurs heures.

La densité de courant qui est mesurée dépend en partie de l'aire de la surface de l'électrode de travail. Ce paramètre n'est pas intrinsèque au catalyseur. Afin de contrôler l'état de surface de l'électrode de travail, nous avons utilisé le mercure. D'autre part, afin de maîtriser l'aire de cette électrode, nous avons conçu une cellule électrochimique contenant un réservoir à mercure de

géométrie cylindrique. Ainsi, l'aire de la surface de mercure reste identique même si les quantités de mercure ne le sont pas. Les données obtenues sont alors directement comparables entre elles. L'idéal serait d'utiliser une électrode dont la surface serait tellement grande que l'activité du catalyseur serait limitante. Dans ces conditions, une modification de l'aire de l'électrode ne changerait pas l'intensité du courant. Les électrodes utilisées sont trop petites pour remplir de telles conditions. Le transport (diffusion mais surtout convection et migration) des espèces électroactives au cours de l'électrolyse est aussi potentiellement limitante. Il s'agit d'une des principales différences avec la voltampérométrie cyclique. En voltampérométrie cyclique, l'étude est localisée dans la couche de diffusion des composés qui est très inférieure à 0,1cm.<sup>a</sup> La diffusion de type naturelle se fait donc dans un faible volume. La cinétique de la réaction n'est pas limitée par la convection. Pour les électrolyses à potentiel contrôlé, le transport des espèces vers l'électrode se fait à une échelle bien plus grande, celle de la cellule d'électrolyse. De nombreux paramètres comme la migration d'espèces chargées à travers le fritté séparant les compartiments de la cellule d'électrolyse influencent la cinétique de la réaction. Cette limitation de la cinétique par la géométrie de la cellule est caractérisée par la constante de diffusion de la cellule.

Lors d'une expérience d'électrolyse faisant intervenir un catalyseur, deux cas peuvent se produire :

- si la vitesse de catalyse est très grande, le paramètre limitant sera le transport de matière à l'électrode, caractérisé par la constante de cellule. L'évolution du courant sera alors la même que celle observée lors de la détermination de la constante de cellule.

- si la vitesse de catalyse est plus faible, à en devenir limitante, le courant sera moins important que celui obtenu lors de la mesure de la constante de cellule mais pourra diminuer plus lentement, voir être constant pendant un certain temps.

## **B) Résultats**

### **1) Voltampérométrie cyclique**

#### **a) Description de l'activité pour tous les composés**

Tous les composés décrits dans le chapitre 1 ont été testés en voltampérométrie cyclique dans le DMF (ou quelquefois dans l'acétonitrile) avec 0,1 M de TBATFB en utilisant une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail. L'acide utilisé est le chlorure de triéthylammonium. Trois grandes familles de complexes peuvent être différenciées selon leur activité et le nombre de sites métalliques: les complexes mononucléaires de ruthénium, de nickel et les complexes hétérobimétalliques.

---

<sup>a</sup> pour un électrolyte 1:1 à 0,1 M dans l'eau à 25 °C, cette couche mesure 9,6Å

Nous allons traiter en détail l'exemple du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  puis indiquerons les principaux résultats pour les autres complexes.

### i. Cas du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ :

Dans le chapitre 3, l'étude électrochimique de ce composé a permis de caractériser son comportement redox. Dans le DMF à  $20\text{mV.s}^{-1}$  ce complexe présente une vague quasi-réversible d'oxydation à  $E_{1/2}=0,62\text{ V}$  et une vague cathodique irréversible biélectronique à  $E_{\text{pa}}=-0,90\text{ V}$ . Lorsqu'un équivalent d'acide est ajouté, ces vagues caractéristiques ne sont pas modifiées. Le complexe n'est donc pas protoné (cf Fig. 5). En revanche, une nouvelle vague apparaît à  $-1,45\text{V}$ . L'ajout croissant d'acide augmente l'intensité de cette vague dont le potentiel décroît. Comme nous l'avons indiqué précédemment, ceci est caractéristique d'un comportement électrocatalytique.

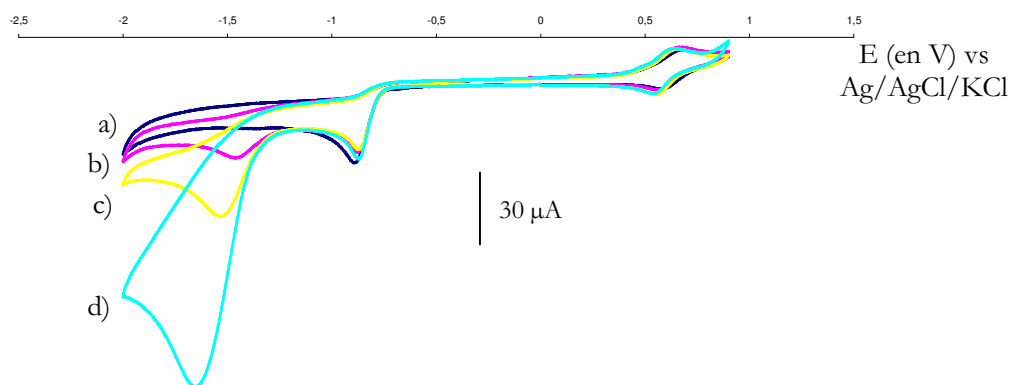


Fig. 5 : Voltampérogrammes du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ : a) 0 équivalent, b) 1,5 équivalents, c) 3 équivalents, d) 10 équivalents à  $20\text{ mV.s}^{-1}$  dans le DMF sur électrode de carbone vitreux

Nous observons bien la réduction des protons en dihydrogène comme nous le montrerons plus loin. Deux grandeurs caractérisent cette vague: son potentiel et son intensité. L'intensité d'une vague électrochimique dépend entre autres de la concentration du composé et de la surface de l'électrode. Les vagues caractéristiques du composé servent alors d'étalon interne. Elles ne sont pas modifiées par l'ajout d'acide et on connaît le nombre d'électrons transférés pour chaque vague (cf chapitre 3). L'intensité de la vague nous donne alors un étalon de la quantité de catalyseur dans la couche de diffusion au voisinage de l'électrode. Dans ce cas, nous avons choisis comme référence la vague biélectronique cathodique irréversible à  $E_{\text{pa}}=-0,90\text{ V}$  (cf Fig. 5). Sachant que la réaction de formation de dihydrogène à partir d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  consomme deux électrons, on peut déterminer le nombre moyen de cycles catalytiques effectués par seconde par notre catalyseur



d'après l'intensité de la vague catalytique (cf Tab. 3). Il s'agit d'une valeur basse de la fréquence de cycles catalytiques effectués car il est probable que seule une partie des espèces actives, celles les plus proches de l'électrode, catalysent cette réaction. D'autre part, la fréquence de cycle catalytique est proportionnelle aux nombres d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  introduits (cf Fig. 6).

$\text{Et}_3\text{NHCl}$ V balayage	1 éq	1,5 éq	3 éq	10 éq
20 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,45V	-1,45V (0,82)	-1,53V (2,58)	-1,66V (7,56)
100 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,63V	-1,59V (1,44)	-1,66V (2,84)	-1,78V (7,98)
500 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,68V	-1,70V	-1,96V	<-2V

Tab. 3 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'acide vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ . Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.

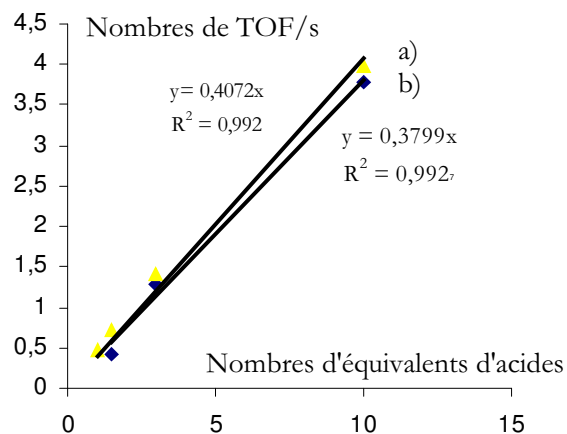


Fig. 6 : Corrélation entre la fréquence de cycles catalytiques (= consommation de deux électrons par seconde) et le nombre d'équivalent d'acide a) à 100  $\text{mV.s}^{-1}$  b) 20  $\text{mV.s}^{-1}$

## ii. Complexes mononucléaires de ruthénium:

### ➤ Réactions de protonation:

L'allure des voltampérogrammes des complexes  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  changent en présence d'acide. Ils se protonent totalement en présence d'un équivalent de chlorure de triéthylammonium dans le DMF. En voltampérométrie cyclique, la vague caractéristique du ruthénium est déplacée vers les hauts potentiels. Par exemple pour  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , elle évolue de  $E_{\text{pc}} = -1,29\text{V}$  à  $E_{\text{pc}} = -1,21\text{V}$  sur les voltampérogrammes enregistrés à 20  $\text{mV.s}^{-1}$  (cf Fig. 9 et Tab. 6). Pour  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , elle évolue de  $E_{\text{pc}} = -1,25\text{V}$  à  $E_{\text{pc}} = -1,22\text{V}$  sur les voltampérogrammes enregistrés à 20  $\text{mV.s}^{-1}$  (cf Fig. 7 et Tab. 4). L'amine tertiaire de  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  n'est donc pas le site de protonation car les deux complexes se protonent. De plus, cette protonation n'est pas observée pour les complexes du type  $[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  et  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ . Cependant les complexes du type  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\}$  ne se protonent pas non plus. Afin de déterminer la nature du site de protonation, une synthèse préparative du complexe protoné  $[(\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2)\text{H}]\text{Cl}$  a été effectuée en faisant réagir 32 mg du complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  avec 8,5 mg de chlorure de triéthylammonium dans le DMF. En spectroscopie infrarouge, dans le dichlorométhane, les bandes carbonyles sont d'égales intensités et déplacées à 2056 et 1989  $\text{cm}^{-1}$  contre 2072 et 2014

$\text{cm}^{-1}$  pour  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . La symétrie du complexe semble conservée. En RMN  $^1\text{H}$ , aucun hydrure n'est détecté. La nature de cette espèce est encore inconnue.

### ➤ Electrocatalyse

Pour les complexes  $[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  (cf Tab. 5 et Fig. 78),  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (cf Tab. 6 et Fig. 89) et  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (cf Tab. 4 et Fig. 97), une seconde vague apparaît sur les voltampérogrammes enregistrés en présence d'acide à 20 et 100  $\text{mV.s}^{-1}$ . A 500  $\text{mV.s}^{-1}$  ainsi qu'en présence de 10 équivalents d'acide, le maximum cette vague se situe au delà du domaine d'électroinactivité du DMF.

$\text{Et}_3\text{NHCl}$	1 éq	1,5 éq	3 éq
V balayage			
20 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,88V	-1,96V	<-2V
100 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,94V	-1,99V	<-2V

Tab. 4 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sur électrode de carbone vitreux.

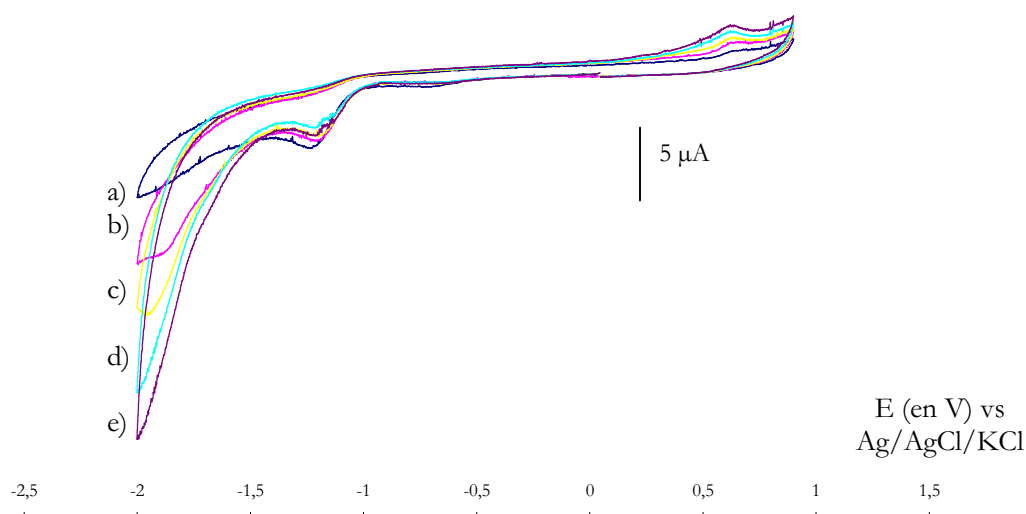


Fig. 7 : Voltampérogrammes à 20  $\text{mV.s}^{-1}$  du complexe  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  : a) 0 équivalent, b) 1 équivalents, c) 1,5 équivalents, d) 3 équivalents, e) 10 équivalents, dans le DMF sur électrode de carbone vitreux.

$\text{Et}_3\text{NHCl}$	1 éq	1,5 éq	3 éq
V balayage			
20 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,82V	-1,90V	-1,96V
100 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,79V	-1,97V	<-2V

Tab. 5 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sur électrode de carbone vitreux.

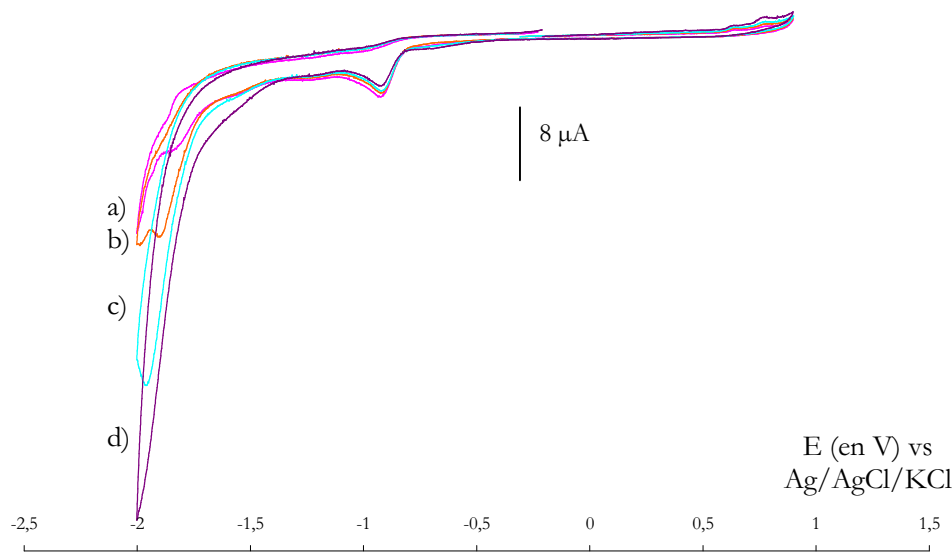


Fig. 8 : Voltampérogrammes à 20 mV.s<sup>-1</sup> du complexe ["NS<sub>2</sub>"Ru(*p*-cymène)Cl]Cl en fonction du nombre d'équivalents d'Et<sub>3</sub>NHCl : a) 1 équivalents, b) 1,5 équivalents, c) 3 équivalents, d) 10 équivalents dans le DMF sur électrode de carbone vitreux.

Et <sub>3</sub> NHCl	1 éq	1,5 éq	3 éq
V balayage			
20 mV.s <sup>-1</sup>	-1,76V	-1,87V	-1,94V
100 mV.s <sup>-1</sup>	-1,83V	-1,96V	<-2V

Tab. 6 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de Et<sub>3</sub>NHCl catalysée par ["C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>"Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs Ag/AgCl/KCl sur électrode de carbone vitreux.

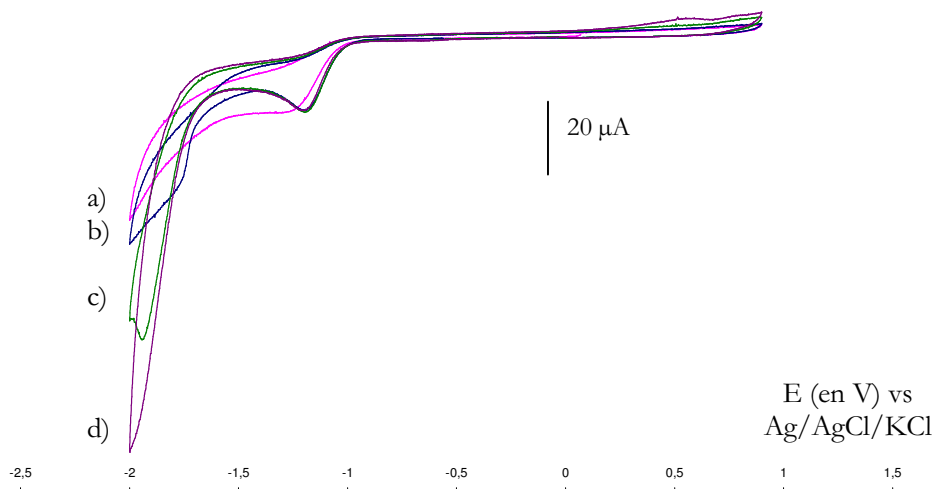


Fig. 9 : Voltampérogrammes à 20 mV.s<sup>-1</sup> du complexe ["C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>"Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en fonction du nombre d'équivalents d'Et<sub>3</sub>NHCl : a) 0 équivalent, b) 1 équivalents, c) 3 équivalents, d) 10 équivalents dans le DMF sur électrode de carbone vitreux

Pour le complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ , la vague électrocatalytique n'apparaît pas dans le domaine d'électroinactivité du solvant (cf Fig. 10). L'utilisation du tétrafluoroborate de triéthylammonium dans le DMF ne permet pas d'augmenter le potentiel de l'*her* qui dans ces conditions a lieu sans catalyseur homogène à  $-1,55\text{V}$ .

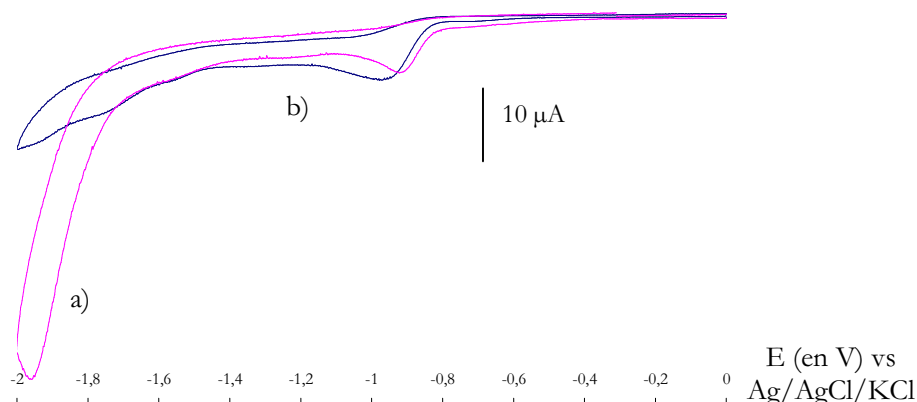


Fig. 10 : Voltampérogrammes dans le DMF en présence de 3 équivalents de chlorure de triéthylammonium à  $20\text{ mV.s}^{-1}$  a)  $[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ , b)  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  dans le DMF sur électrode de carbone vitreux.

Dans l'acétonitrile, en présence de trois équivalents d'  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  sur électrode de carbone vitreux, les précurseurs du ruthénium utilisés lors des synthèses des complexes précédents catalysent aussi la production d'hydrogène comme  $\text{RuCl}_3.x\text{H}_2\text{O}$  vers  $-1,6\text{ V}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{thf})]$  à  $-1,92\text{ V}$ ,  $[\text{PPN}][\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_3(\text{dmf})]$  à  $-1,95\text{ V}$  à  $100\text{ mV.s}^{-1}$ . En revanche,  $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]$  n'est pas actif.

### iii. Complexes de nickel

L'activité des deux complexes de nickel utilisés,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  a été testée dans le DMF. L'activité de ces composés en *her* n'avait pas été décrite dans la littérature. D'autres composés de nickel utilisés au cours de ces travaux comme  $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  ainsi que les complexes  $[\text{Ni}(\text{tpS}_4)]$  et  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$  ont également été testés dans l'acétonitrile.

#### ➤ Réactions de protonation

L'ajout de l'acide ne modifie pas les vagues de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ . Ce complexe ne se protone donc pas avec cet acide malgré la présence de sites basiques (thiolates) proches du métal. En revanche, les vagues caractéristiques des complexes  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  et  $\text{NiCl}_2$  sont modifiées par ajout d'acide.

▪ Complexe  $\text{NiCl}_2$

Le complexe  $\text{NiCl}_2$  possède dans le DMF une vague cathodique irréversible à  $-1,15\text{V}$  à  $20\text{ mV.s}^{-1}$  et une vague anodique irréversible à  $0,19\text{V}$  à  $20\text{ mV.s}^{-1}$  dont la forme indique un dépôt à l'électrode de carbone vitreux. Ces vagues se déplacent fortement en présence d'acide (cf Fig. 12). La réduction sur électrode de mercure d'une solution contenant  $0,026\text{ mmol}$  de  $\text{NiCl}_2$  dans  $6\text{ mL}$  de DMF consomme  $3,1\text{C}$  soit  $1,2$  électrons. La réduction du  $\text{NiCl}_2$  se fait donc à un électron. En présence d'un équivalent d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ , la vague cathodique à  $-1,17\text{V}$  se déplace à  $-1,26\text{ V}$  pour les voltampérogrammes enregistré à  $20\text{ mV.s}^{-1}$ .

▪ Complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$

L'ajout d'un équivalent d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  à une solution de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  dans l'acétonitrile ou le DMF modifie totalement le spectre et l'aspect de la solution. La solution rouge prend en quelques secondes un aspect brun-vert et un fin précipité noir se forme. Un suivi de cette réaction par spectroscopie UV-visible a été effectué (cf Fig. 11). L'ajout de quantités substœchiométriques d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  à une solution de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  dans l'acétonitrile montre l'apparition de deux nouvelles bandes à  $686\text{ nm}$  et  $890\text{ nm}$  ainsi qu'un relèvement de la ligne de base correspondant à la formation d'un précipité. Les bandes d'absorption observées pour  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  sont également légèrement modifiées en intensité et en énergie. Le précipité est extrêmement fin et nous n'avons pas réussi à l'isoler pour l'analyser.

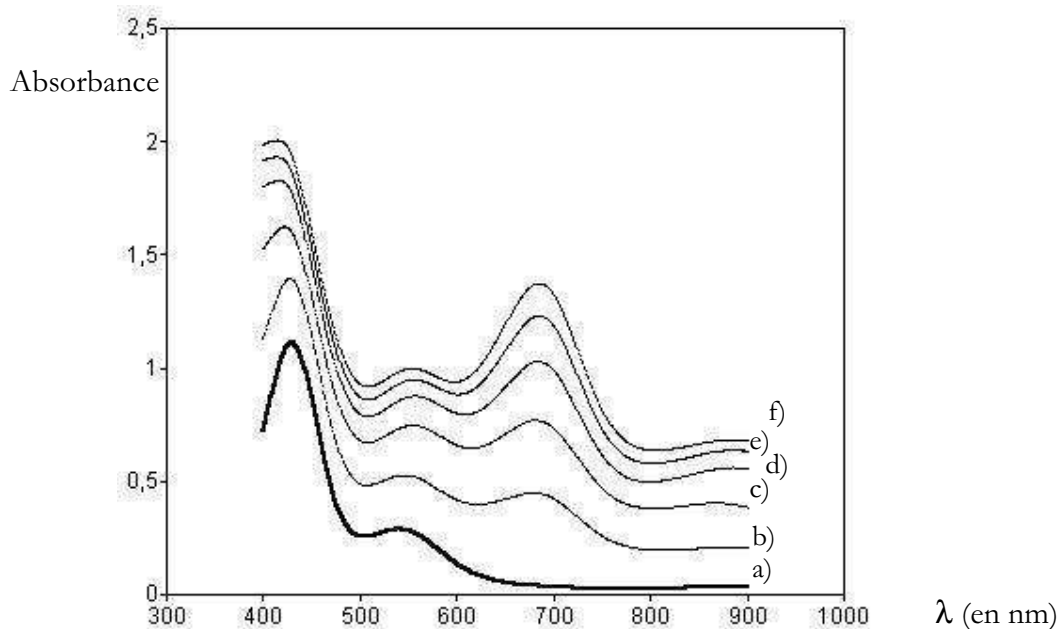
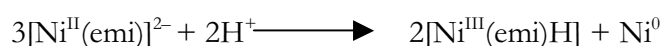


Fig. 11 : Evolution des bandes d'absorption UV-visible d'une solution  $3,45\text{ mM}$  de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  dans l'acétonitrile en présence d'ajouts croissants d'équivalents de chlorure de triéthylammonium :  
Equivalents : a) 0 équivalent, b) 0,22 équivalent, c) 0,43 équivalent, d) 0,65 équivalent, e) 0,87 équivalent, f) 1,1 équivalents

En voltampérométrie cyclique, lors de l'ajout d'Et<sub>3</sub>NHCl, la vague quasi-réversible à E<sub>1/2</sub>=-0,34 V correspondant au couple Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> de [Ni(emi)]<sup>2-</sup> est remplacée par une vague quasi-réversible à E<sub>1/2</sub>=-0,30 V (E<sub>pc</sub>=-0,32 V et E<sub>pa</sub>=-0,28V). Son intensité est de 0,33 électron par rapport à la vague Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> initiale (cf Fig. 13). La voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant montre que cette espèce est maintenant oxydée, le Ni<sup>II</sup> aurait donc été oxydé en Ni<sup>III</sup>. Cette vague peut correspondre à la forme protonée du [Ni(emi)]<sup>2-</sup> soit le couple [Ni<sup>III</sup>(emi)H]/[Ni<sup>II</sup>(emi)H]<sup>-</sup>. De plus une autre vague apparaît à -1,17 V. Son intensité est de l'ordre de 0,2 électrons par rapport à la vague Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> initiale.

L'hypothèse la plus vraisemblable est une dismutation du Ni<sup>II</sup> en Ni<sup>III</sup> et Ni<sup>0</sup> du type :



Cette réaction permet d'expliquer la formation d'un précipité noir, probablement de nickel colloïdal et partiellement la diminution de l'intensité de la vague [Ni<sup>III</sup>(emi)H]/[Ni<sup>II</sup>(emi)H]<sup>-</sup> par rapport à la vague initiale.

#### ➤ Activité électrocatalytique en réduction des protons

Tous ces complexes de nickel testés sont actifs (cf Tab. 7, Tab. 8, Tab. 9 et Tab. 10).

Complexe	Potentiel d'électrocatalyse (100mV.s <sup>-1</sup> , MeCN) en présence de trois équivalents d' Et <sub>3</sub> NHCl
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-1,3V
[Ni(tpS <sub>4</sub> )]	-1,65V
Ni(acac) <sub>2</sub> ,	-1,5V
[Ni(xbsms)]	-1,5V
[Ni(emi)] <sup>2-</sup>	-1,83V dans le DMF
[Ni(dmgh) <sub>2</sub> ]	-1,2 V dans le DMF

Tab. 7 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de Et<sub>3</sub>NHCl catalysée par des complexes de nickel dans l'acétonitrile à 100 mV.s<sup>-1</sup> en présence de trois équivalents d'acide vs Ag/AgCl/KCl sur électrode de carbone vitreux.

Nous sommes plus particulièrement intéressés à l'activité des complexes [Ni(xbsms)], NiCl<sub>2</sub> et [Ni(emi)]<sup>2-</sup> dont les valeurs des potentiels de la vague d'*her* sont tabulées ci dessous. Elles varient en fonction de la quantité d'acide et de la vitesse de balayage.

■ Complexe  $\text{NiCl}_2$

$\text{Et}_3\text{NHCl}$	1 éq	3 éq	10 éq
V balayage			
20 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,26V (1,68)	-1,29V (3,14)	-1,37V (8,2)
100 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,31V	-1,38V	-1,49V
500 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,47V	-1,55V	-1,75V

Tab. 8 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $\text{NiCl}_2$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'acide vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sur électrode de carbone vitreux. Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'équivalents d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.

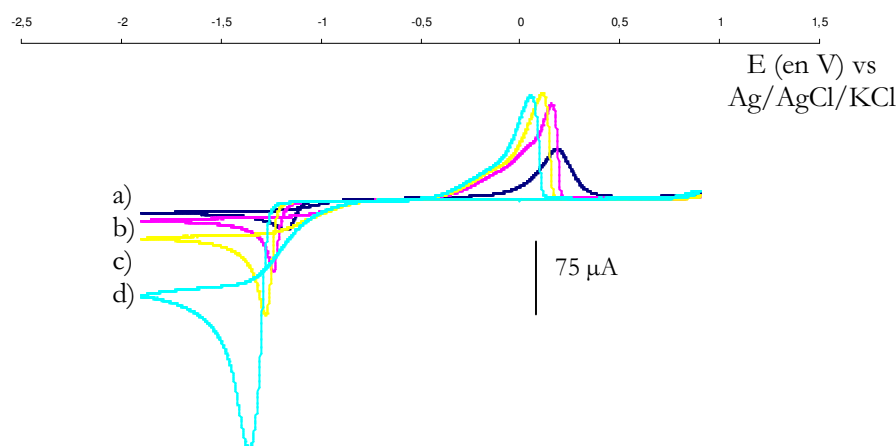


Fig. 12 : Voltampérogrammes à 20  $\text{mV.s}^{-1}$  du complexe  $\text{NiCl}_2$  en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  : a) 0 équivalent, b) 1 équivalents, c) 3 équivalents, d) 10 équivalents dans le DMF sur électrode de carbone vitreux

$\text{Et}_3\text{NHCl}$	1 éq	1,5 éq	3 éq	10 éq
V balayage				
20 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,59V (0)	-1,59V (0,6)	-1,66V (2,3)	-1,85V (8,1)
100 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,69V	-1,72V	-1,83V	<-2V
500 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,78V	-1,87V	<-2V	<-2V

Tab. 9 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ . Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.

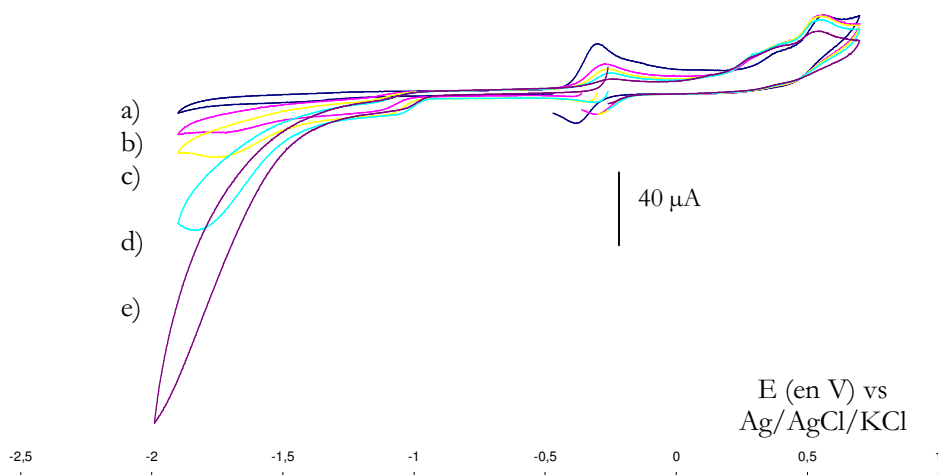


Fig. 13 : Voltampérogrammes à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  : a) 0 équivalent, b) 1 équivalents, c) 1,5 équivalents, d) 3 équivalents, e) 10 équivalents dans le DMF sur électrode de carbone vitreux.

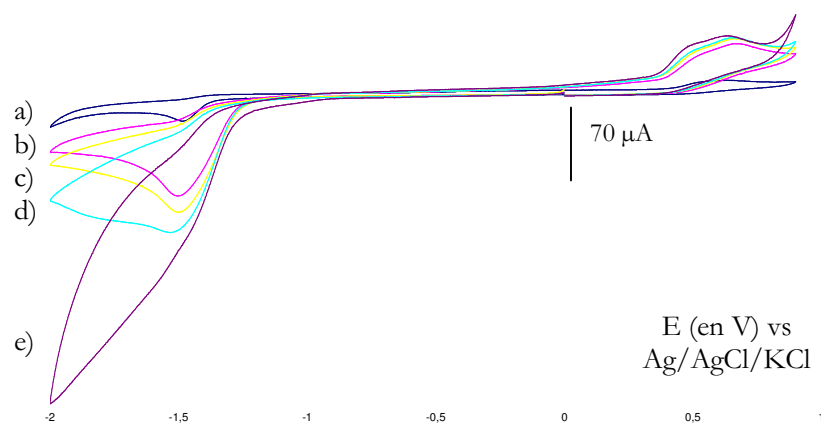


Fig. 14 : Voltampérogrammes à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  : a) 0 équivalent, b) 1 équivalents, c) 1,5 équivalents, d) 3 équivalents e) 10 équivalents dans le DMF sur électrode de carbone vitreux

$\text{Et}_3\text{NHCl}$	1 éq	1,5 éq	3 éq	10éq
V balayage				
$20 \text{ mV.s}^{-1}$	-1,43V (0,32)	-1,40V (0,64)	-1,42V (1,2)	-1,49V (2,62)
$100 \text{ mV.s}^{-1}$	-1,46V	-1,45V	-1,46V	-1,52V
$500 \text{ mV.s}^{-1}$	-1,49V	-1,50V	-1,53V	-1,58V

Tab. 10 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs Ag/AgCl/KCl sur électrode de carbone vitreux. Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.



#### iv. Complexes bimétalliques

L'activité électrocatalytique en réduction des protons des complexes hétérobimétalliques synthétisés et décrits au chapitre 2 a été testée. Ils sont tous actifs dans le domaine d'électroinactivité du DMF. Les valeurs des potentiels de l'*her* de ces composés sont fournies ci-dessous en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide. Les vagues redox de ces composés ne sont pas modifiées par l'ajout d'acide. Il n'y a donc pas de protonation du complexe initial dans ces conditions.

Pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$  (cf Tab. 13 et Fig. 17),  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (cf Fig. 5) et  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  (cf Tab. 12 et Fig. 16), la vague électrocatalytique est une nouvelle vague et apparaît après une vague de réduction de ces composés. Pour  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  (cf Tab. 11 et Fig. 15) et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$  (cf Fig. 18 et Tab. 14) la vague électrocatalytique se développe au niveau d'une vague cathodique irréversible, les autres vagues redox de ces complexes n'étant pas modifiées par l'ajout d'acide. C'est donc l'espèce réduite qui se protone deux fois de suite en libérant le dihydrogène. Cette espèce est alors de nouveau réduite pour reformer l'espèce active.

$\text{Et}_3\text{NHCl}$	1 éq	1,5 éq	3 éq	10 éq
V balayage				
20 $\text{mV.s}^{-1}$	$\approx -1,3\text{V}$ (2,52)	-1,42V (3,84)	-1,46V (7,52)	-1,54V (20,36)
100 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,46V	-1,46V	-1,57V	-1,67V
500 $\text{mV.s}^{-1}$	-1,59V	-1,66V	-1,70 V	-1,86V

Tab. 11 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'acide vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sur électrode de carbone vitreux. Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.

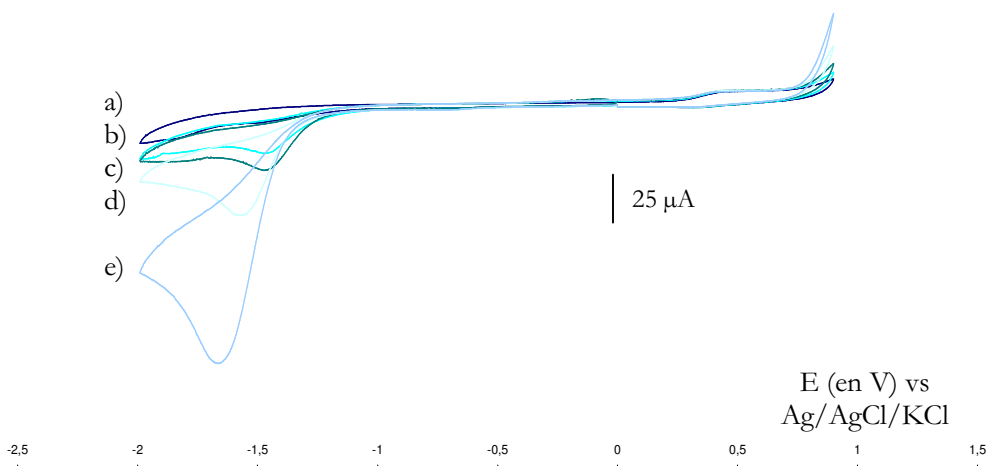


Fig. 15 : Voltampérogrammes du complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  dans le DMF en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ : a) 0 équivalent, b) 1 équivalents, c) 1,5 équivalents, d) 3 équivalents; e) 10 équivalents à 100  $\text{mV.s}^{-1}$  sur électrode de carbone vitreux.

Et <sub>3</sub> NHCl	1 éq	1,5 éq	3 éq	10éq
V balayage				
20 mV.s <sup>-1</sup>	-1,44V (1,52)	-1,45V (3,02)	-1,47V (9,36)	-1,49V (23,4)
100 mV.s <sup>-1</sup>	-1,56V	-1,55V	-1,60V	-1,64V
500 mV.s <sup>-1</sup>	-1,62V	-1,63V	-1,74V	-1,81V

Tab. 12 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de Et<sub>3</sub>NHCl catalysée par [Ni(emi)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>-</sup> dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs Ag/AgCl/KCl sur électrode de carbone vitreux. Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.

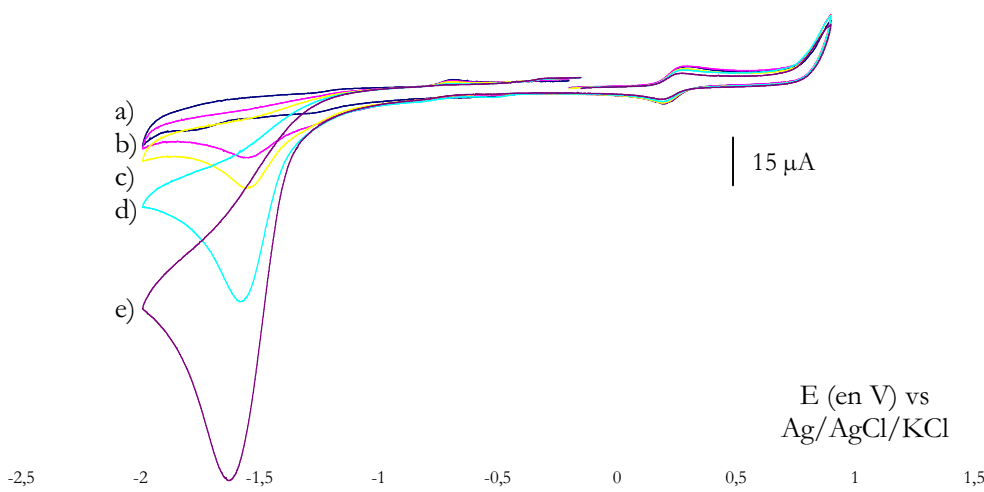


Fig. 16 : Voltampérogrammes du complexe [Ni(emi)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>-</sup> dans le DMF en fonction du nombre d'équivalents d'Et<sub>3</sub>NHCl: a) 0 équivalent b) 1 équivalents, c) 1,5 équivalents, d) 3 équivalents; e) 10 équivalents à 100 mV.s<sup>-1</sup> sur électrode de carbone vitreux.

Et <sub>3</sub> NHCl	1 éq	1,5 éq	3 éq	10éq
V balayage				
20 mV.s <sup>-1</sup>	-1,37V (0,44)	-1,46V (0,54)	-1,53V (1,64)	-1,47V (5,6)
100 mV.s <sup>-1</sup>	-1,48V	-1,57V	-1,65V	-1,66V
500 mV.s <sup>-1</sup>	-1,60V	-1,63V	-1,75V	-1,90V

Tab. 13 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de Et<sub>3</sub>NHCl catalysée par [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup> dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs Ag/AgCl/KCl sur électrode de carbone vitreux. Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.

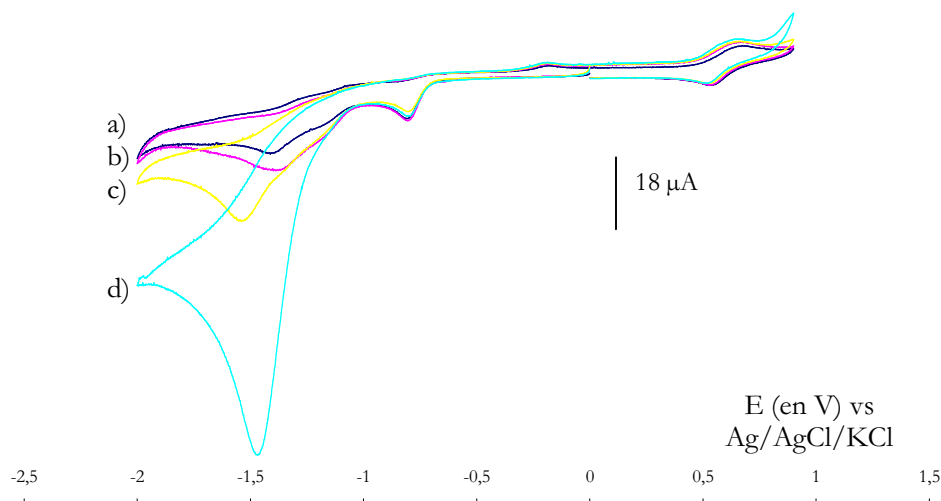


Fig. 17 : Voltampérogrammes du complexe  $[[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]^+$  dans le DMF en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ : a) 0 équivalent, b) 1,5 équivalents, c) 3 équivalents, d) 10 équivalents à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  sur électrode de carbone vitreux.

$\text{Et}_3\text{NHCl}$	1 éq	1,5 éq	3 éq	10 éq
V balayage				
$20 \text{ mV.s}^{-1}$	-1,40V (0,54)	-1,40V (0,54)	-1,40V (0,58) -1,68 V(0,60)	-1,85V (0,58) <-2V (0,60)
$100 \text{ mV.s}^{-1}$	-1,44V	-1,41V	-1,41V -1,76 V	-1,41 V <-2V
$500 \text{ mV.s}^{-1}$	-1,46V	-1,45V	-1,45V <-2V	-1,45V <-2V

Tab. 14 : Potentiels de la réaction d'électroréduction de  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  catalysée par  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$  dans le DMF en fonction de la vitesse de balayage et du nombre d'équivalents d'acide vs Ag/AgCl/KCl sur électrode de carbone vitreux. Les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons transférés par seconde par équivalent de complexe.

Pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$  (cf Fig. 18 et Tab. 14), l'ajout d'un équivalent d'acide se traduit par l'apparition d'une vague à  $-1,40\text{V}$  à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  dont l'intensité augmente lors d'ajouts de 1,5 et 3 équivalents d'  $\text{Et}_3\text{NHCl}$ . L'intensité et le potentiel de cette vague restent constants lors d'ajouts supplémentaires d'acide. A partir de trois équivalents d'acide, une seconde vague apparaît à  $-1,68\text{V}$  à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Le potentiel de ce pic diminue avec l'augmentation de la quantité d'acide.

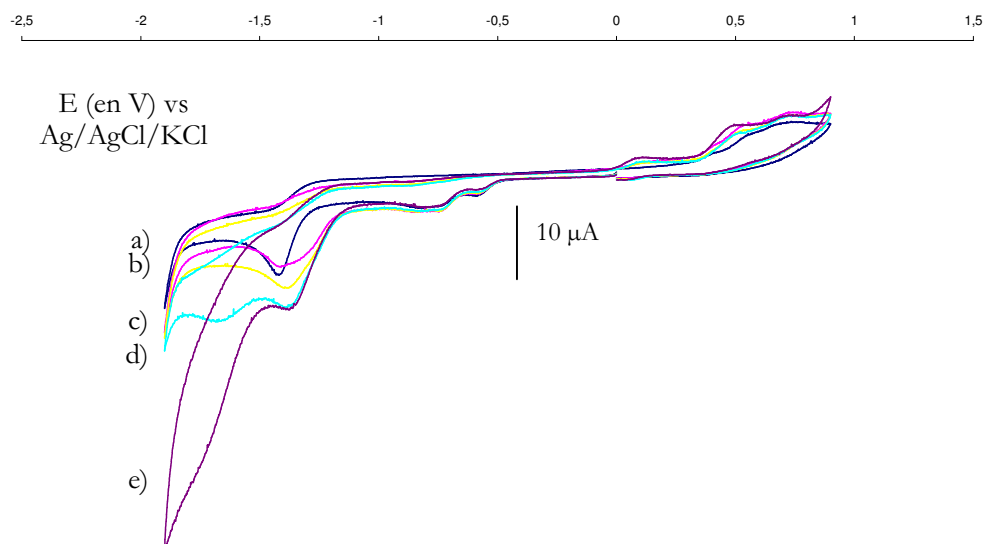


Fig. 18 : Voltampérogrammes du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$  en fonction du nombre d'équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ : a) 0 équivalent, b) 1 équivalents, c) 1,5 équivalents, d) 3 équivalents, e) 10 équivalents à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le DMF sur électrode de carbone vitreux.

## 2) Electrolyse:

Cette technique a été utilisée pour étudier sept composés. L'électrode de travail est une nappe de mercure. Deux types de cellules d'électrolyse ont été utilisées. La première possède une surface de mercure d'aire bien connue grâce à un réservoir à mercure cylindrique. Elle a été utilisée pour tous les composés et correspond aux conditions dites « standards ». La seconde cellule possède une surface de mercure variable ( $>3 \text{ cm}^2$ ) et mal définie. Elle est utilisée dans des conditions dites non-standards

### a) Paramètres expérimentaux :

Nous avons déterminé la constante de diffusion de la cellule standard en oxydant à  $-0,6\text{V}$  une solution d'hexafluorophosphate de méthylviologène dans le DMF dont la concentration est identique à celle d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  utilisée au cours des électrolyses. L'hexafluorophosphate de méthylviologène possède un système redox cathodique réversible. Les transferts électroniques sont très rapides. Le facteur limitant au cours de cette électrolyse est donc bien le transport de matière à l'électrode. L'évolution du courant décroît selon la fonction exponentielle  $i = i_0 e^{-bt}$ ,  $b$  étant la constante de cellule et  $t$  le temps en secondes. La constante de cellule  $b$  de cette cellule vaut  $2,34 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

La surface de la nappe de mercure de cette cellule standardisée a été déterminée grâce à la relation linéaire entre l'intensité du courant et la surface de l'électrode pour un système réversible en voltampérométrie cyclique. Nous avons donc comparé les intensités du signal du système

réversible de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  obtenues sur une électrode de carbone de surface connue et sur la nappe de mercure et ceci à différentes vitesses de balayage. La surface de la nappe de mercure est  $1,23 \text{ cm}^2$ . Si la surface de la nappe de mercure était parfaitement plane, cela correspondrait à un rayon de 6 mm ce qui est en accord avec le rayon géométrique du réservoir de mercure.

Le dosage du volume de gaz dégagé au cours des électrolyses de solutions d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  a été effectué par volumétrie à pression atmosphérique à l'aide d'une burette graduée à 0,01 mL.

Le test d'électrolyse s'effectue en trois étapes. La solution électrolytique de DMF est électrolysée à  $-1,6\text{V}$ . Le catalyseur est ensuite ajouté et électrolysé à ce potentiel. L'acide est enfin ajouté sous forme solide. Sa dissolution totale prend quelques minutes. Le courant mesuré après ajout de l'acide correspond alors pour sa grande majorité à la réaction de réduction des protons car le catalyseur a déjà été réduit. La durée de cette dernière étape a été fixée à 4,5 heures. Sans catalyseur, le courant d'électrolyse est faible et constant correspondant au passage de  $607 \text{ mC.h}^{-1}$  pour la cellule standard.<sup>b</sup>

La surface de mercure (et donc la fréquence de cycle) est plus faible pour la cellule standardisée que pour la cellule non-standardisée mais les données de la cellule standardisée sont directement comparables entre elles. Les conditions standardisées sont les suivantes: dans 6 mL de DMF, environ  $7.10^{-3} \text{ mmol}$  de catalyseur, 0,490 mmol de chlorure de triéthylammonium (soit environ 80 équivalents) sont électrolysés sur nappe de mercure à  $-1,6\text{V}$ . La concentration en TBATFB est 0,1M. La charge correspondant à la réduction totale de cette quantité d'acide est 47,2 C.

### **b) Exemple de $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ :**

Deux types d'électrolyses de ce composé ont été menés. Les premières utilisaient une nappe de mercure de plusieurs centimètres de diamètre mais de surface inconnue ( $>3\text{cm}^2$ ). L'intensité des courants mesurés est importante, les vitesses des catalyseurs le sont donc aussi. D'autres électrolyses ont été effectuées en utilisant les conditions standardisées décrites ci-dessus qui permettent une comparaison précise des composés entre eux.

#### **i. Conditions non standardisées**

L'électrolyse de 0,0177 mmol du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  dans le DMF sur électrode de mercure en présence de 0,490 mmol d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  montre que 46,3 C sont consommés en 4 heures. Du gaz est prélevé au dessus de cette solution et injecté en chromatographie en phase gazeuse. Le seul gaz détecté est du dihydrogène. Un dosage volumétrique montre que 4,36 mL de dihydrogène est dégagé en 4h d'électrolyse. La réduction des protons en dihydrogène nécessite 2

---

<sup>b</sup> Dans les conditions d'électrolyses standard décrites ci-dessus, la courbe de tendance de cette activité est  $Q=0,607 \times t$  (en h) ( $R^2=0,9945$ ).

électrons. On peut donc en déduire que le rendement faradique est de 97% sur 3h30. Après 3h30 d'électrolyse, la production de dihydrogène n'est plus assez rapide pour compenser les fuites, la corrélation instantanée entre le volume de dihydrogène produit et la charge consommée n'est plus aussi satisfaisante. Au cours de cette expérience, 13,5 cycles catalytiques ont été effectués et la totalité de l'acide a été consommé en 4 h (cf Fig. 19). Au cours des 10 premières minutes d'électrolyse l'activité est de 22 cycles catalytiques par heure.

Après consommation de l'acide, la même quantité d'acide qu'initialement est alors rajoutée à la solution et l'électrolyse est relancée, le courant atteint 87 % du courant initial maximal de la première catalyse. L'activité du catalyseur est donc légèrement plus faible qu'initialement, l'espèce active s'étant probablement partiellement dégradée. L'activité a pu être relancée une seconde fois, avec de nouveau une baisse de l'activité puisque le courant atteint 67 % du courant initial maximal permettant d'effectuer au total 50,5 cycles catalytiques en 15h (cf Fig. 20). Le calcul du nombre de cycles catalytiques tient compte de l'activité du blanc qui est soustraite.

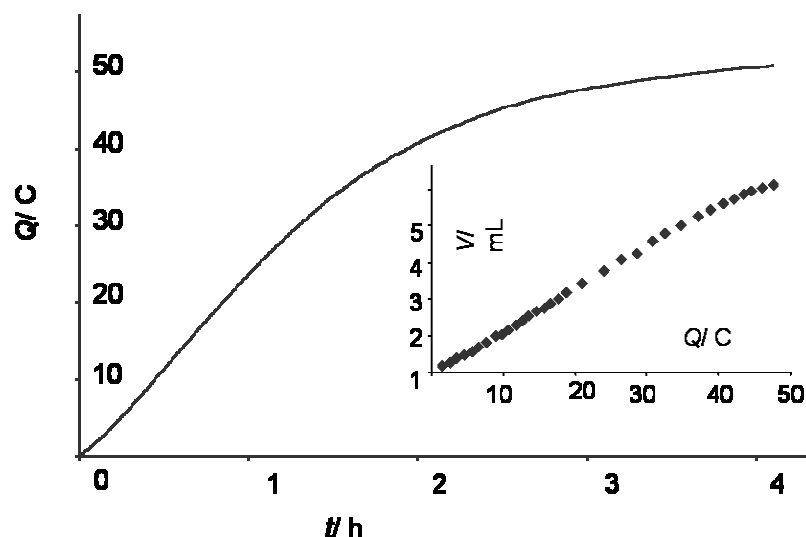


Fig. 19 : Electrolyse à  $-1,60$  V vs. Ag/AgCl/KCl d'une solution de DMF solution (10 mL) contenant  $0,05$  M  $Et_3NHCl$  et  $0,1$  mol,  $L^{-1}$   $n-Bu_4NBF_4$  sur nappe de mercure en présence de  $1,77$  mM de  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$ . Le volume d'hydrogène produit en fonction de la charge accumulée est représenté dans l'insert. 1 TON=  $3,4$  C

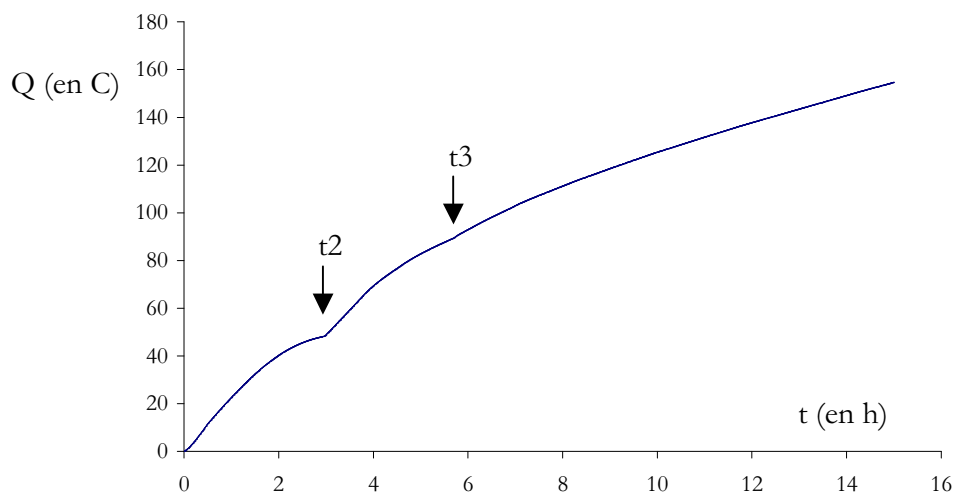


Fig. 20 : Electrolyse à  $-1,60$  V vs. Ag/AgCl/KCl d'une solution de DMF solution (10 mL) 0,1 M en TBATFB sur nappe de mercure en présence de 15,7 mM de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , et ajout à  $t_1=0$ h de 0,49 mmol d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ , à  $t_2=3$ h de 0,51 mmol d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ , et à  $t_3=5$ h45 de 0,74 mmol d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ , 1 TON= 3,02 C

D'autre part, une électrolyse à  $-1,2$  V a été réalisée afin d'évaluer la production d'hydrogène à un potentiel supérieur à celui de la vague électrocatalytique. L'électrolyse d'une solution de  $2,85 \cdot 10^{-3}$  mmol de ce complexe dans 8 mL de DMF à un potentiel de  $-1,2$  V en présence de  $5,7 \cdot 10^{-3}$  mmol de chlorure de triéthylammonium permet la réduction des protons. L'activité reste faible compte tenu de la surface de l'électrode: 4,17 C sont consommés en 4 h soit 1,75C après soustraction du blanc. Cela équivaut à 3,2 cycles catalytiques ou 0,76 cycles catalytiques par heure.

## ii. Conditions standardisées :

Dans les conditions d'électrolyse standardisées, la charge correspondant à la réduction des protons est 17,95 C soit 12,4 cycles catalytiques en 4h30 après soustraction du blanc. Cela correspond à 2,7 cycles catalytiques par heure.

## c) Généralisation

### i. Nombre et fréquence de cycles catalytiques

La même étude a été menée avec une solution contenant  $5,2 \cdot 10^{-3}$  mmol du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ . Le rendement faradique est de 98%. L'activité de ce composé est comparable puisque la totalité de l'acide est consommée en 4,15 h. 51 C ont été consommés ce qui correspond après soustraction du blanc à 47,7 cycles catalytiques. Le rajout de la même quantité d'acide montre que le catalyseur est toujours actif malgré une baisse de l'activité:

## Chapitre 5 : Activité de type hydrogénase de nouveaux complexes modèles du site actif des hydrogénases [NiFe]

l'intensité maximale représente 38 % de l'intensité initiale. Ce catalyseur a ainsi effectué jusqu'à 79,5 cycles catalytiques.

Comme les rendements faradiques de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  (97%) et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  (98%) et comme les catalyseurs ont été pré-réduits, nous considérerons par la suite pour tous les autres composés que le nombre d'électrons consommés au cours de l'électrolyse correspond intégralement à la production de dihydrogène. Ainsi, l'activité des composés est mesurée directement en nombre de cycles catalytiques (TON) (cf Tab. 15 et Fig. 21). Ce nombre de cycles catalytiques correspond à une valeur moyenne puisque ce sont principalement les espèces catalytiques proches de l'électrode qui sont responsables de l'activité et non l'ensemble des espèces en solution.

Complexe	Quantité ( $10^{-3}$ mmol)	Charge (en C) (en 4h30)	TON	TOF (en $\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Charge (en C) (première heure)	TON (1 <sup>er</sup> heure)= TOF (en $\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$	6,41	38,53	28,9	<b>5,2</b>	7,5	4,4
$\text{NEt}_4[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]$	6,48	35,84	26,5	<b>4,8</b>	10,5	6,3
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	6,35	17,95	12,4	<b>2,2</b>	5,1	2,85
$\text{NiCl}_2$	7,16*	12 (en 3h15)*	7,3*	<b>1,3*</b>	4,49*	2,2*
$[\text{Ni}(\text{xbsms})]$	6,71	10,98	6,4	<b>1,1</b>	3,33	1,6
$(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	6,02	10,62	6,8	<b>1,2</b>	3,47	1,9
$(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})]$	6,73	9,91	5,5	<b>1,0</b>	2,4	1,0
Blanc		2,73			0,607	

Tab. 15 : Activité de tous les composés dans les conditions standards : dans le DMF, à  $-1,60\text{V}$  vs Ag/AgCl/KCl, concentration en catalyseur  $\approx 10\text{-}12\text{ mM}$ , concentration en chlorure de triéthylammonium :  $82\text{ mM}$ , sur une surface de  $1,23\text{ cm}^2$  de mercure.

\*L'activité de ce composé ne dépend pas de sa concentration.



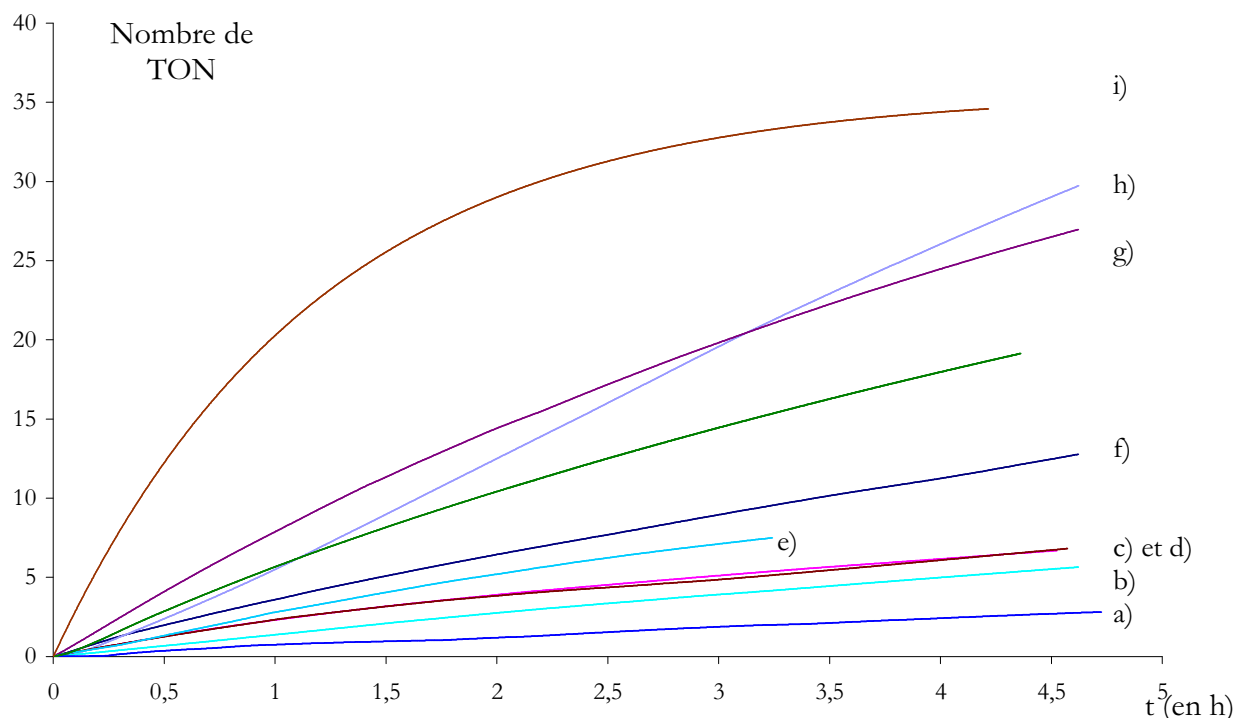


Fig. 21 : Evolution du nombre de cycles catalytiques lors d'une électrolyse en fonction du temps pour différents catalyseurs : dans 6 mL DMF, à  $-1,6\text{V}$  vs Ag/AgCl/KCl, concentration en catalyseur  $\approx 10\text{-}12\text{ mM}$  (cf Tab. 15), concentration en  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  :  $82\text{ mM}$ , sur une surface de  $1,23\text{ cm}^2$  de mercure. Catalyseur : a) aucun ; b)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})]$  ; c)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  ; d)  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  ; e)  $\text{NiCl}_2$  ; f)  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  ; g)  $\text{NEt}_4[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]$  ; h)  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  ; i) constante de cellule

Un comportement très différent des autres composés est observé pour  $\text{NiCl}_2$  (cf Fig. 22). La voltampérométrie cyclique montre qu'un dépôt important se forme à l'électrode de carbone vitreux après avoir atteint  $-1,2\text{ V}$  en réduction. L'activité coulométrique de ce composé ne dépend pas de sa concentration mais de la surface de mercure. Or le courant ne sature pas puisqu'il atteint la moitié du courant maximal de catalyse dans les conditions d'électrolyse standardisées. Il semble donc que le catalyseur soit un amalgame Hg-Ni.

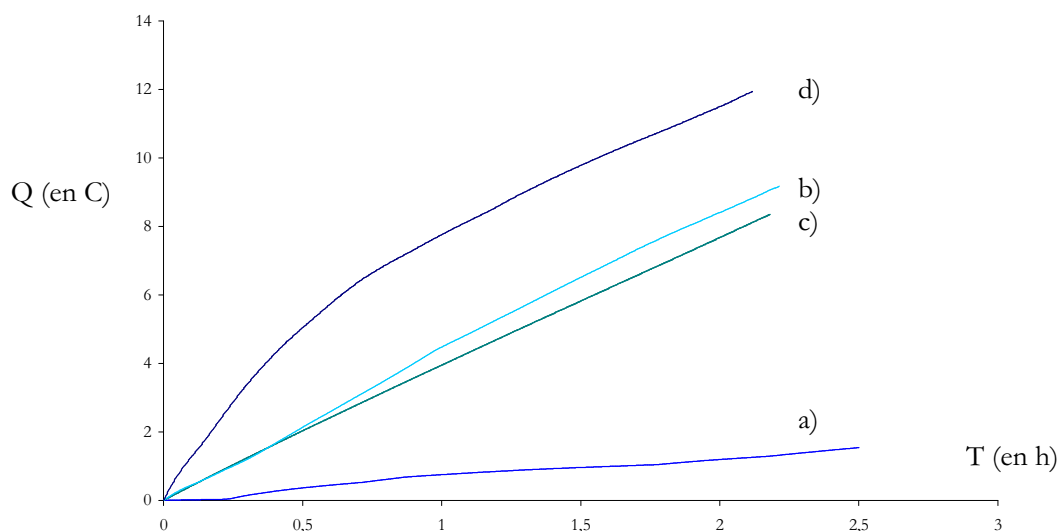


Fig. 22 : Evolution de la charge consommée lors d'une électrolyse en fonction du temps pour différentes concentration de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : dans 6 mL DMF, à  $-1,6\text{V}$  vs Ag/AgCl/KCl, concentration en chlorure de triéthylammonium : 82 mM, concentration en  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : a) 0 surface de mercure :  $1,23\text{ cm}^2$  ; b) 1,19 mM surface de mercure :  $1,23\text{ cm}^2$  ; c) 4,3 mM surface de mercure :  $1,23\text{ cm}^2$  ; d) 1,13 mM surface de mercure  $> 3\text{ cm}^2$

## ii. Stabilité des catalyseurs

Une des caractéristiques importantes d'un catalyseur est sa stabilité dans les conditions catalytiques. L'activité des complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  peut être relancée après réduction totale d'une solution d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  lorsque cet acide est de nouveau ajouté au milieu. L'espèce catalytique possède donc une certaine stabilité dans ces conditions d'électrolyses. Par ailleurs il est intéressant de connaître la nature exacte de l'espèce active. Deux cas de figure existent:

- l'espèce active peut être le catalyseur introduit, actif dans un de ses états redox.

- l'espèce active peut aussi résulter d'une modification du complexe introduit par une réaction chimique. Le complexe introduit est alors un précatalyseur.

Dans nos conditions expérimentales, le catalyseur est réduit sans acide à  $-1,6\text{V}$ , après la vague irréversible à  $E_{\text{pc}} = -0,95\text{ V}$  de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . Après cette première électrolyse, une voltampérométrie cyclique montre que le complexe s'est totalement dégradé car aucune de ses vagues redox caractéristiques n'est présente (cf Fig. 23). Les vagues observées ne correspondent à aucun composé utilisé dans ces travaux. Un suivi infrarouge des bandes carbonyles de ce composé montre la perte progressive de ces ligands au cours de l'électrolyse. Nous n'observons pas l'apparition de nouvelles bandes carbonyles. En voltampérométrie cyclique, la vague électrocatalytique est néanmoins identique à celle observée avant réduction.

Une dégradation identique est observée si la réduction du catalyseur à  $-1,6\text{ V}$  dans le DMF est effectuée en présence d'acide.

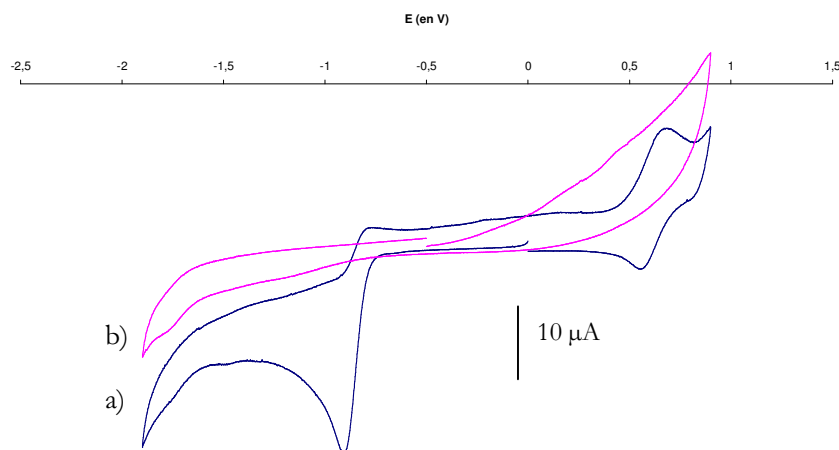


Fig. 23 : Voltampérogramme cyclique de sur électrode de carbone vitreux  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  dans le DMF à  $100\text{mV.s}^{-1}$  sur électrode de carbone vitreux a) avant électrolyse à  $-1,6\text{V}$ , b) après électrolyse à  $-1,6\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ .

Pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ , la réduction à  $-1,6\text{ V}$  intervient après des vagues cathodiques irréversibles du catalyseur à  $E_{\text{pc}} = -0,84$  et  $-1,44\text{ V}$ . Il en va de même pour  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  qui possède des vagues irréversibles à  $E_{\text{pc}} = -1,57\text{ V}$  et  $-0,51\text{ V}$ . L'enregistrement d'un voltampérométrie cyclique après une réduction exhaustive de ces deux complexes à  $-1,6\text{ V}$  montre que les complexes initiaux sont dégradés et la nature de l'espèce active est inconnue. Le  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  se dismute en présence d'acide.

Pour les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ , la réduction à  $-1,6\text{V}$  intervient aussi après des vagues irréversibles mais ces complexes ne sont pas dégradés :

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  possède un système anodique quasi-réversible à  $E_{1/2} = 0,23\text{ V}$  qui se prête bien à cette étude de stabilité. Les voltampérométries cycliques et RDE montrent que cette vague n'est pas modifiée après une électrolyse exhaustive de ce composé à  $-1,6\text{ V}$  (cf Fig. 24). Nous n'observons pas de nouvelle évolution de cette vague après que l' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  ait été ajouté et réduit de façon catalytique. La voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant de cette vague après 28,6 cycles catalytiques permet de retrouver 97 % du signal initial (cf Fig. 25). Contrairement aux complexes décrits précédemment,  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  n'est donc pas dégradé par la réduction à  $-1,6\text{V}$ .

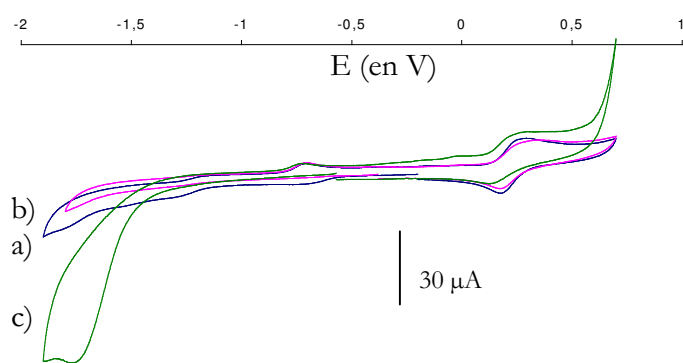


Fig. 24 : Voltampérogrammes cyclique de  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  dans le DMF à  $100\text{mV.s}^{-1}$  sur électrode de carbone vitreux a) avant électrolyse à  $-1,6\text{V}$ , b) après électrolyse à  $-1,6\text{V}$ , c) après 28,6 TON

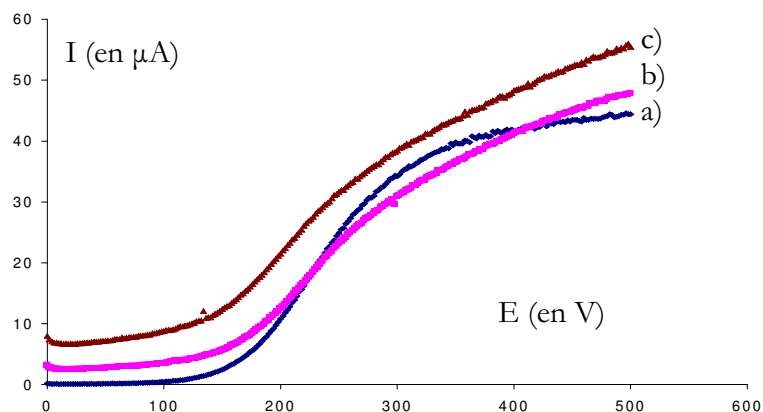


Fig. 25 : Voltampérogrammes RDE de  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  dans le DMF à  $10\text{mV.s}^{-1}$ , 2000 tours/minute sur électrode de carbone vitreux a) avant électrolyse à  $-1,6\text{V}$ , b) après électrolyse à  $-1,6\text{V}$ , c) après 28,6 TON

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  possède un comportement similaire. Son système anodique irréversible à  $E_{\text{pa}} = 0,42\text{ V}$  à  $100\text{ mV.s}^{-1}$  se prête également bien à l'étude de stabilité. La voltampérométrie cyclique montre que cette vague n'est pas modifiée après électrolyse du complexe seul à  $-1,6\text{V}$  sur électrode de mercure ni après ajout d'acide et réduction catalytique de cet acide. La voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant de cette vague anodique après 27 cycles catalytiques permet de retrouver 80 % du signal initial.

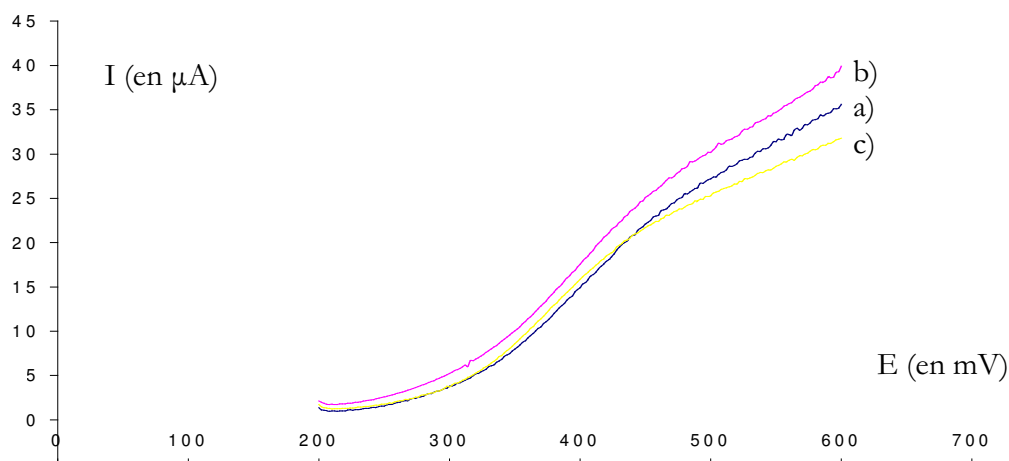


Fig. 26 : Voltampérogramme RDE  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  dans le DMF à  $10\text{mV.s}^{-1}$ , 2000 tours/minute sur électrode de carbone vitreux a) avant électrolyse à  $-1,6\text{V}$ , b) après électrolyse à  $-1,6\text{V}$ , c) après 27 TON

Les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  sont les seuls composés étudiés ici qui conservent leur structure moléculaire à la fois après leur réduction mais aussi après avoir effectué plusieurs cycles catalytiques en réduction des protons.  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  est un peu moins stable que  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$ . On peut noter aussi que ces deux complexes ont l'autre avantage

d'avoir les surtensions d'activation les plus faibles parmi les composés hétérobimétalliques étudiés dans ces travaux (cf Tab. 16).

### **C) Les tests non électrochimiques**

La réduction des protons est catalysée par la plupart des composés étudiés dans ces travaux. Cependant, la nature de l'espèce active reste généralement mal connue. Afin de mieux les connaître, nous avons mené d'autres tests catalytiques qui mettent en évidence le rôle de certains intermédiaires. D'autre part, nous avons tenté d'isoler des hydrures et des complexes métal-dihydrogène, des hydrures actifs en électroréduction des protons ayant été observés au sein de complexes modèles du site actif des hydrogénases à fer.<sup>7, 8, 9</sup>

#### **1) Formation hydrures :**

La chimie des hydrures est bien connue. Il s'agit d'un vaste domaine d'étude de la chimie organométallique. Les paramètres permettant la formation de tels composés sont bien connus.

##### **a) Par protonation**

Nous avons tenté de former des hydrures et de les observer par RMN <sup>1</sup>H. La réaction avec un acide comme le chlorure de triéthylammonium dans le DMF ne conduit pas à la formation d'un nouveau composé à l'exception des complexes [Ni(emi)]<sup>2-</sup>, ["C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>"Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et ["NS<sub>2</sub>"Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mais aucun hydrure n'est observé pour ces composés (cf pages 175 et 179).

##### **b) Par transfert d'hydrures**

Nous avons aussi essayé de transférer un hydrure à [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Pour cela nous avons fait réagir les hydrures NaBH<sub>4</sub> et LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H avec ce complexe à température ambiante et à 0°C dans le THF. Immédiatement après l'ajout de l'hydrure la solution rouge devient noire avec formation d'un précipité. Cependant, aucun nouvel hydrure n'a pu être détecté en RMN <sup>1</sup>H. Le changement de coloration peut être dû à la réduction des métaux de ce complexe qui formerait des colloïdes métalliques. La réaction avec des précurseurs d'hydrures par β élimination comme le méthanolate de sodium, la potasse<sup>c</sup> et le formiate de sodium n'ont pas non plus permis l'observation d'hydrures.

##### **c) Par addition oxydante du dihydrogène**

Enfin, la réaction des complexes mononucléaires de ruthénium et [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] sous pression de dihydrogène a été testée. Ces complexes en solution dans le dichlorométhane ou le chloroforme deutérés dans des tubes RMN, sous 15 bars d'hydrogène pendant une semaine n'ont pas permis l'observation d'hydrures ou de complexes métal-dihydrogène. Les complexes [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], ["C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>"Ru(*p*-cymène)Cl]Cl et ["C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>"Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] sont stables dans ces

---

<sup>c</sup> La potasse réagit avec les ligands carbonyles pour former le ligand hydroxycarbonyle (–COOH) qui forme un hydrure par β élimination en libérant du dioxyde de carbone.

conditions. En revanche le complexe  $[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ , se dégrade en quelques jours. L'amine tertiaire active probablement l'hydrogène qui peut ensuite réagir avec le métal pour conduire à des espèces mal définies. Le complexe  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  se dégrade même en absence d'hydrogène.

## 2) Les tests catalytiques

### a) En activation/oxydation de l'hydrogène

#### i. L'échange H/D

Des expériences d'échanges  $\text{H}_2/\text{D}^+$  catalysés par  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  sont en cours d'étude et font l'objet d'une collaboration avec le Dr Dominique Marion<sup>d</sup>. Ce test est utilisé pour tester l'activité des hydrogénases (cf Chapitre 1).

#### ii. Test colorimétrique au méthylviologène

L'espèce réduite du méthylviologène est d'un bleu intense. On peut suivre par spectroscopie UV-visible sa réduction lorsqu'il oxyde l'hydrogène en protons. Ce test est couramment utilisé pour tester l'activité des hydrogénases.

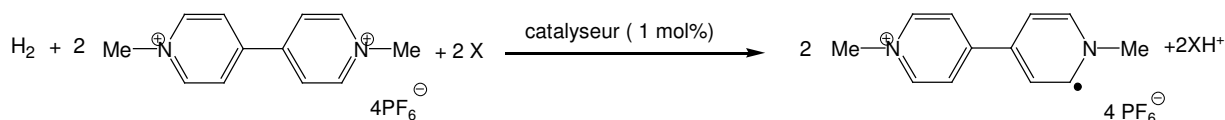


Fig. 27 : Catalyse de la réaction de réduction du méthylviologène par le dihydrogène, X est un site basique

A ce jour seul un complexe sans platine<sup>10</sup> a été décrit comme réagissant positivement au test colorimétrique du méthylviologène. Cependant, l'activité n'est en fait pas due au catalyseur car la *o*-tetraméthylpipéridine utilisée comme base réduit spontanément le méthylviologène dans l'acétone. Nous avons donc adapté ce test en utilisant une autre base, la lutidine. Dans ces conditions, la réduction du méthylviologène n'est pas spontanée.<sup>11</sup> Les complexes  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  ont été testés sous 5 bar de  $\text{H}_2$  à 70°C dans l'acétone pendant 16 h. Ils effectuent au mieux 0,3 cycle catalytique. Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  réduit spontanément le méthylviologène en l'absence d'hydrogène.

### b) La catalyse d'hydrogénation

La principale application des hydrures est la catalyse d'hydrogénation. Elle est très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie avec l'hydroformylation par exemple.

<sup>d</sup> Laboratoire LRMN, Institut de Biologie Structurale, 41, rue Jules Horowitz  
38027 Grenoble Cedex 1 France

Nous avons testé les complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  et  $\text{NEt}_4[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]$  en catalyse d'hydrogénation. Ils possèdent l'entité  $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}\}^+$  en commun avec le complexe  $(R)\text{-Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}[(1S,2S)\text{-}p\text{-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]$  qui est l'un des meilleurs catalyseurs connus en catalyse d'hydrogénation asymétrique de cétones.<sup>12</sup> L'hydrogénation de l'acétophénone dans trois conditions opératoires couramment utilisées a été testée:

- Une solution contenant un rapport acétophénone:catalyseur = 200:1 dans un mélange<sup>13</sup> acide formique:triéthylamine = 5:3 ne permet pas d'effectuer plus de 0,3 cycles catalytiques avec  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ .

- Dans un tampon de formiate de sodium : acide formique tamponé à pH 4 dans l'eau à 80°C pendant 21h nos complexes n'effectuent que 2 cycles catalytiques alors que le  $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$  en effectue 3 par atome de ruthénium.

Dans les deux cas, le mécanisme fait intervenir la coordination du formiate au catalyseur. Ce ligand subit alors une  $\beta$  élimination pour former un hydruure qui est alors transféré au substrat.<sup>14</sup> La réaction de transfert d'hydrogénation<sup>15</sup> a aussi été effectuée dans l'isopropanol avec les proportions acétophénone: catalyseur: KOH= 200:1:5. Le nombre de cycles catalytique est inférieur à 0,3.

Ces tests ne sont pas en lien direct avec l'activité de type hydrogénase. Ainsi les résultats obtenus ne sont que partiels et ne nous ont pas incité à effectuer ces tests pour tous les composés.

## **D) Discussion:**

### **1) Les données de la voltampérométrie cyclique**

#### **a) Les potentiels d'électroréduction des protons**

##### **i. Généralités**

A l'exception d'un complexe mononucléaire à ruthénium, tous les composés que nous avons synthétisés et caractérisés au chapitre 2 sont actifs en électroréduction des protons. Cela valide notre approche bioinspirée dont l'une des principales caractéristiques est la présence de ruthénium. Au début de ces travaux de doctorat, aucun modèle des hydrogénases [NiFe] ne possédait une activité catalytique. Les complexes décrits ici catalysent la réduction des protons à des potentiels fortement négatifs (cf Tab. 16). Les potentiels d'électrocatalyse de nos composés sont donc très différents de ceux des hydrogénases et du potentiel thermodynamique. Le platine catalyse la réduction des chlorure du triéthylammonium 10mM à  $-0,93\text{V}$  vs Ag/AgCl/KCl dans le DMF à  $100\text{ mV.s}^{-1}$  (cf Tab. 2). Les complexes monométalliques de ruthénium synthétisés ont une activité qui est proche de celle sans catalyseur. Les surtensions d'activation sont moins importantes pour tous nos composés contenant du nickel. Cela s'inscrit dans un cadre plus

général puisque beaucoup moins de complexes de ruthénium que de complexes de nickel ont été décrits pour catalyser la réaction de réduction des protons.

La comparaison des potentiels d'électroréduction des protons de différents complexes est délicate car ils dépendent du nombre d'équivalents et de la nature de l'acide ajouté ainsi que de la vitesse de balayage. Il n'existe pas dans la littérature de conditions standards pour décrire cette activité. Nous avons donc choisi de comparer les potentiels à  $100\text{mV.s}^{-1}$  en présence de 3 équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  (cf Tab. 16). Cela correspond déjà à une activité catalytique puisque le composé peut effectuer 1,5 cycles catalytiques. Par ailleurs, la concentration en acide reste proche de celle du catalyseur, ce qui permet des mesures électrochimiques fiables.

Composé	$E_{\text{her}}$ (en V), 3 équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ et $100\text{ mV.s}^{-1}$ dans le DMF
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-1,38
$[\text{Ni}(\text{xbsms})]$	-1,46
$[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$	-1,57
$[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$	-1,60
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$	-1,65
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	-1,66
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$	-1,76
$[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$	-1,83
$[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	-1,96*
$[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$	-1,97*
$[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	-1,99*
$[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$	$<-2^*$

Tab. 16 : Comparaison des potentiels d'électrocatalyse des complexes pour 3 équivalents de chlorure de triéthylammonium à  $100\text{ mV.s}^{-1}$  dans le DMF sur électrode de carbone vitreux \*(1,5 équivalents pour les complexes de ruthénium car à 3 équivalents, les maxima d'intensité se confondent avec la vague de réduction du solvant.).

## ii. Effet d'un site de protonation

Les complexes  $[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  sont actifs en électrocatalyse avec des surtensions d'activation importantes. A  $500\text{ mV.s}^{-1}$  ainsi qu'à 10 équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$ , l'intensité maximale de la vague d'électroréduction se situe au delà de  $-2\text{V}$  même si cette vague commence à se développer à un potentiel inférieur. En revanche, le complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  ne semble pas catalyser la réduction des protons dans les conditions étudiées.



En comparant l'activité des composés  $[\text{NS}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  et  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$ , on constate que la présence de l'amine tertiaire proche du métal exalte la réactivité de réduction des protons. Ces deux composés sont très proches structuralement et électroniquement. L'importance d'un site de protonation proche du métal a été décrite pour de nombreux composés, notamment de nickel.<sup>24, 29</sup> Il s'agit de la première fois que ce phénomène est observé avec un complexe de ruthénium. L'amélioration du potentiel de réduction des protons semble être due au fait que le site basique favorise la protonation après réduction, ce qui peut diminuer la surtension d'activation de deux façons:

- par ajout d'une charge positive, le complexe et son hydrure devenant plus facile à réduire, ce qui explique la baisse de la surtension d'activation.

- la présence d'un proton proche du site métallique peut favoriser les étapes de protonation pour former un hydrure métallique ou du dihydrogène via un intermédiaire à liaison dihydrogène  $\text{M}-\text{H}--\text{H}-\text{X}$  où X est le site basique.

La méthylation de l'amine tertiaire pourra permettre de discriminer chaque effet et de mieux comprendre le mécanisme.

En revanche, la comparaison des complexes  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{NS}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  ne permet pas de montrer le rôle déterminant de l'amine tertiaire puisque les surtensions d'activation sont environ 100mV plus faibles pour  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . Cela peut être dû au fait que de manière inattendue, ils se protonent tous les deux en présence d'un équivalent de chlorure de triéthylammonium. Le site de protonation au sein de ces entités n'est pas connu.

L'utilisation de complexes monométalliques s'est avérée un peu décevante: les synthèses de nouveaux complexes de nickel n'ont pas abouti et les complexes de ruthénium ont des surtensions d'activation très importantes qui rendent difficile l'étude de l'importance du site de protonation. Aucun test de réduction des protons par coulométrie n'a été mené à cause de la proximité du mur du solvant. Néanmoins, ces complexes restent intéressants comme base de comparaison pour étudier le rôle de la binucléarité sur le potentiel d'électroréduction des protons.

### iii. Rôle de la binucléarité

On peut s'interroger sur le rôle des deux métaux et sur l'existence d'effets coopératifs entre eux. Les surtensions d'activation des complexes binucléaires dérivés de  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  sont plus faibles que celles observées pour le précurseur  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  lui-même. En outre, les complexes mononucléaires de ruthénium sans sites basiques ont une activité très proche de celle observée sans catalyseur. Ils catalysent la réduction des protons avec les plus grandes surtensions d'activation. Il existe donc une synergie entre les deux entités métalliques qui permet d'abaisser le

potentiel d'électroréduction des protons. Si l'on compare les potentiels d'électroréduction des protons à 3 équivalents d'acide et  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  de  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  ( $E_{\text{ber}} = -1,65\text{V}$ ) et  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  ( $E_{\text{ber}} = -1,83\text{V}$ ), la surtension d'activation est diminuée de 180 mV (le potentiel d'électroréduction des protons de  $[\text{C}_3\text{S}_2\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  étant inférieur à  $-2\text{V}$ ). Avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  ( $E_{\text{ber}} = -1,57\text{V}$ ), le gain de surtension d'activation est encore plus important: 260 mV.

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  possède la plus faible surtension d'activation après le chlorure de nickel (II). La formation de composés bimétalliques dérivés du  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  augmente la surtension d'activation. Le potentiel d'électrocatalyse est intermédiaire entre ceux de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et des dérivés mononucléaire de ruthénium. Cependant, nous verrons plus loin que la binucléarité à un effet positif sur la vitesse de catalyse.

#### iv. Effet de la richesse électronique des sites métalliques

Les complexes les plus riches en électrons (cf discussion du chapitre 3) sont aussi ceux qui ont les surtensions d'activation d'her les plus faibles (cf Fig. 28). Deux grands groupes se distinguent:

- les complexes chargés positivement et quelques complexes neutres dont les potentiels d'her sont supérieurs à  $-1,6\text{V}$
- les complexes chargées négativement (sauf  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  qui se dégrade irréversiblement dans ces conditions) et un complexe neutre, le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  dont les potentiels d'her sont inférieures à  $-1,6\text{V}$ .

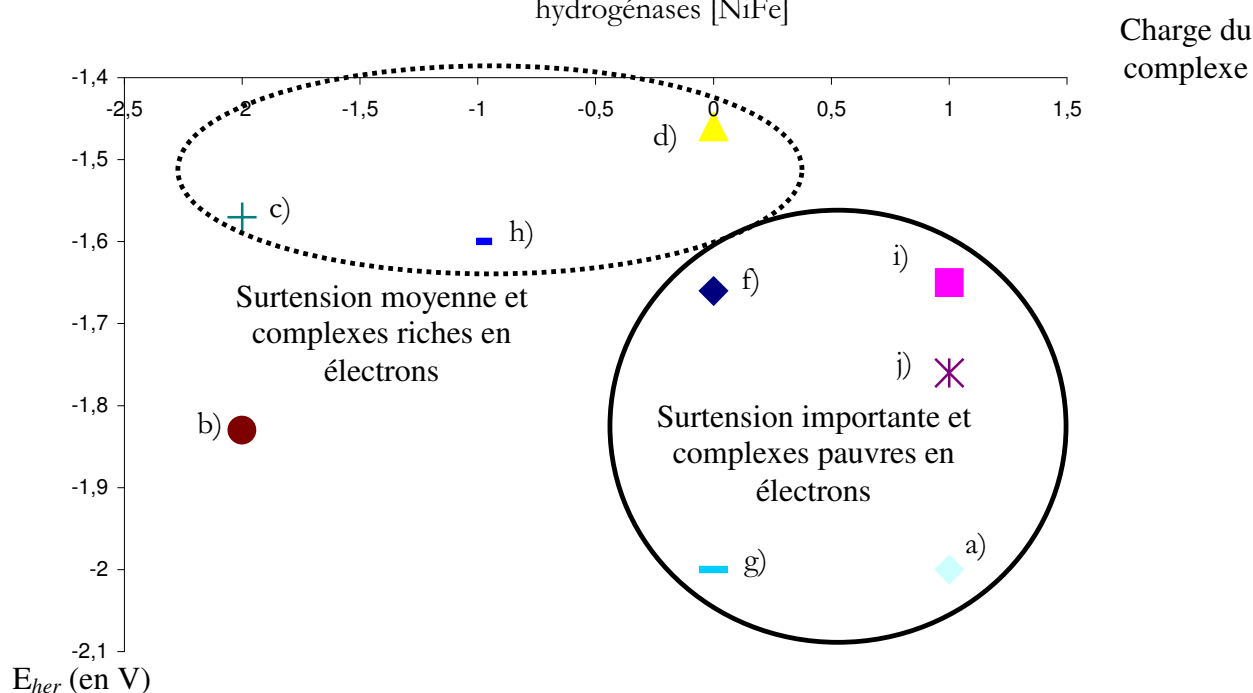


Fig. 28 : Relation entre la charge des complexes et  $E_{her}$  en présence de trois équivalents d' $Et_3NHCl$  à  $20\text{ mV.s}^{-1}$  vs  $Ag/AgCl/KCl$  sur électrode de carbone vitreux

Catalyseur : a)  $[C_3S_2Ru(p\text{-cymène})Cl]Cl$ ; b)  $(NEt_4)_2[Ni(emi)]$ ; c)  $(NEt_4)_2[Ni(emi)Ru(CO)_2Cl_2]$ ; d)  $[Ni(xbsms)]$ ; f)  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$ ; g)  $[C_3S_2Ru(CO)_2Cl_2]$  h)  $NEt_4[Ni(emi)Ru(p\text{-cymène})Cl]$ ; i)  $[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]Cl$ ; j)  $[Ni(xbsms)FeCp(CO)_2]^+$

Cette analyse montre donc que les étapes limitantes du cycle catalytique sont les réactions chimiques comme les protonations ou la libération d'hydrogène plutôt que les étapes de transferts électroniques. En effet, plus une espèce est riche en électrons, plus elle est nucléophile et donc plus les étapes de protonation seront faciles. En revanche, la tendance est inverse en ce qui concerne les étapes de transfert électronique puisqu'une espèce sera d'autant plus difficile à réduire qu'elle sera riche en électrons.

Pour comparer la richesse électronique de nos composés avec le site actif des hydrogénases [NiFe], on peut utiliser la constante de force des vibrations des bandes carbonyles. Le site actif est bien plus riche en électrons ( $k_{CO} = 15,33\text{ mdyne}/\text{\AA}$ ) que nos composés ( $16,12 \leq k_{CO} \leq 16,86\text{ mdyne}/\text{\AA}$ ). La surtension d'activation est aussi bien plus faible pour ces enzymes (cf Fig. 29). L'accroissement de la richesse électronique des complexes modèles semble donc important pour améliorer les potentiels de réduction des protons. Le potentiel d'électrocatalyse de l'hydrogénase a été assimilé à celui obtenu avec le platine dans ces conditions de voltampérométrie cyclique. Il a en effet été montré que l'hydrogénase [NiFe] d' *Allochromatium vinosum*, adsorbée sur graphite était aussi active que le platine.<sup>16</sup>

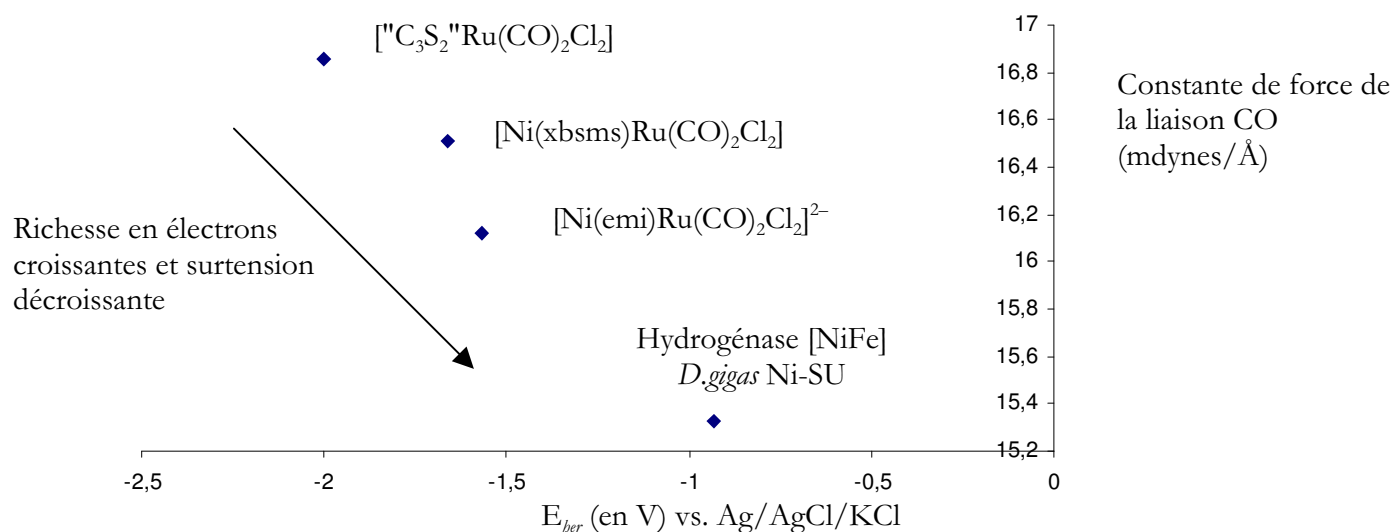


Fig. 29 : Corrélation entre la force de la liaison CO déterminée par spectroscopie infrarouge et le potentiel d'électrocatalyse en présence de trois équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  à  $100\text{mV.s}^{-1}$  dans le DMF.

L'environnement du ruthénium semble avoir peu d'effet sur le potentiel d'électroréduction des protons alors que l'environnement du nickel peut permettre une nette amélioration de l'activité.

En effet, les deux dérivés de  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{emi})]$  ont des potentiels proches et qui sont de plus bien inférieurs aux trois dérivés de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  alors que les environnements du ruthénium diffèrent notablement.

### b) Analyse cinétique des voltampérogrammes cycliques

En électroréduction des protons, la hauteur de la vague catalytique dépend de plusieurs paramètres comme la vitesse de balayage, les concentrations en acide et en catalyseur, la vitesse de catalyse de ce dernier... Plus la quantité d'acide sera grande, plus la hauteur de la vague électrocatalytique à un potentiel donné sera élevée. Certains auteurs décrivent la linéarité entre le courant catalytique et la concentration d'acide sans donner d'interprétation.<sup>17</sup> Nous observons bien cette linéarité que nous avons cherché à expliquer.

D'après l'étude des voltampérogrammes de ces composés (cf chapitre 3), nous connaissons le nombre d'électrons correspondant à certaines vagues et donc la quantité de catalyseur présent dans la couche de diffusion. En comparant la hauteur d'une vague connue avec la hauteur de la vague électrocatalytique, nous pouvons avoir une idée du nombre d'électrons consommés et donc du nombre de cycles catalytiques effectués au moment de la mesure. Le courant correspond à une vitesse de catalyse. Le rapport des hauteurs de la vague électrocatalytique avec celle pour laquelle nous connaissons le nombre d'électrons transférés correspond donc à une fréquence de cycle catalytique par seconde. Cette valeur est maximale lorsqu'on se place au potentiel de pic (cf Tab. 17).

En appliquant cette méthode, le tracé du nombre de cycles catalytiques en fonction du nombre d'équivalents d'acide laisse apparaître une droite. L'étape cinétiquement déterminante doit être une réaction de protonation. Le coefficient directeur  $a_1$  de cette droite traduit la vitesse de cette réaction de protonation et donc du cycle catalytique. Plus sa valeur est grande et plus la vitesse de production d'hydrogène par équivalent d'acide est grande. Le tableau 17 résume les résultats obtenus pour nos composés.

Composé	$a_1$ (en $s^{-1}$ par équivalent d' $Et_3NHCl$ )	TOF( $s^{-1}$ ) à 10 éq d' $Et_3NHCl$ , 20 $mV.s^{-1}$	$\Delta E_{ber}$ (en mV) entre 1,5 éq et 10 éq d' $Et_3NHCl$
$NiCl_2.6H_2O$	0,421	4,1	110
$[Ni(xbsms)]$	0,1457	1,3	90
$[Ni(emi)Ru(CO)_2Cl_2]^{2-}$	1,0443	10,8	120
$[Ni(emi)Ru(p\text{-cymène})Cl]^-$	1,194	11,7	30
$[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]^+$	0,2769	2,8	10
$[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$	0,3867	3,8	200
$[Ni(xbsms)Ru(CO)_3Cl_2]^+$	0,5499	5,3	100
$[Ni(xbsms)FeCp(CO)_2]^+$	0,1638	2	N.D.
$[Ni(emi)]^{2-}$	0,4011	4,1	240

Tab. 17 : Coefficient directeur  $a_1$  de la droite du nombre de cycles catalytiques en fonction du nombre d'équivalents d'acide et différence des potentiels de réduction des protons (en mV) entre 1,5 éq et 10 éq d' $Et_3NHCl$  à 20  $mV.s^{-1}$  dans le DMF vs Ag/AgCl/KCl sur électrode de carbone vitreux.

La constante de vitesse d'électrocatalyse de  $[Ni(xbsms)]$  est beaucoup plus faible que celle des composés bimétallique: un bon potentiel d'électrocatalyse ne va pas forcément de pair avec une cinétique rapide. Les constantes de vitesse des complexes  $[Ni(emi)]^{2-}$ ,  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$  et  $[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]^+$  sont comparables. En revanche, l'activité des complexes  $[Ni(emi)Ru(CO)_2Cl_2]^{2-}$  et  $[Ni(emi)Ru(p\text{-cymène})Cl]^-$  est deux à trois fois plus grande (cf Tab. 17).

Les surtensions d'activation de la réaction de réduction des protons augmentent avec la quantité d'acide (cf Tab. 17). Ce phénomène général n'a pas la même ampleur selon les composés. Par exemple, pour  $NEt_4[Ni(emi)Ru(p\text{-cymène})Cl]$  la surtension d'activation augmente de 30 mV entre 1,5 et 10 équivalents d'acide à 20  $mV.s^{-1}$  alors que dans le même temps, elle augmente de 200 mV pour  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$ . Le phénomène de catalyse totale peut expliquer l'augmentation de  $E_{ber}$  en fonction de la quantité d'acide. Cependant, ce sont les catalyseurs les plus lents qui ont la dérive en potentiel la plus grande. Une approche phénoménologique peut expliquer cette évolution.

Nous considérons que la vitesse de catalyse dépend de la concentration en acide car la linéarité de la relation nombre de cycles catalytiques vs. la concentration en acide suggère que l'étape limitante du cycle catalytique est une protonation. Si la vitesse de catalyse augmente moins vite que la quantité d'acide, la réduction des protons de la couche de diffusion est donc plus longue. Le potentiel de pic est alors plus long à atteindre.

On trouve dans la littérature d'autres analyses cinétiques des voltampérogrammes cycliques. Dubois et al. tracent les courbes  $i_c/i_p$  où  $i_c$  est le courant catalytique maximal,  $i_p$  l'intensité d'une vague du catalyseur sans acide, en fonction de la concentration d'acide.<sup>24</sup> Supposant que  $i_c/i_p = (n/0,4463) \times [(RTk[H^+]^2)/(Fv)]^{1/2}$  (1) où  $v$  est la vitesse de balayage,  $F$  la constante de faraday,  $k$  la constante de vitesse de la réaction de troisième ordre, ils extraient la constante  $k$  en traçant la pente de la relation  $i_c/i_p$  vs  $[H^+]$  en fonction de la vitesse de balayage. Cette relation n'a cependant jamais été établie rigoureusement autrement que pour les mécanismes EC. Dans ce cas, le rapport  $i_c/i_p$  est égal à  $(n/0,4463) \times [(RTk[H^+])/(Fv)]^{1/2}$  (2). Or les différents mécanismes de réduction des protons sont plus complexes. Les auteurs remplacent le terme  $(k[H^+])^{1/2}$  de l'expression (2) par  $(k[H^+]^2)^{1/2}$  dans l'expression (1), ce qui n'est pas immédiat. Cela étant, cette relation n'est vraie que si la réaction catalytique est du second ordre en acide et du premier ordre en catalyseur, que la concentration en protons est constante au cours de la mesure et que les potentiels sont suffisamment négatifs pour que les transferts d'électrons soient rapides. Il faut de plus que le courant catalytique présente une forme de plateau dont la hauteur ne dépende pas de la vitesse de balayage. Il n'est pas clair que tous ces paramètres soient vérifiés lors de ces mesures. D'autre part, les courbes  $i_c/i_p$  devraient passer par l'origine mais Dubois et al. ne prennent pas ce critère en compte, introduisant un autre biais méthodologique à leur approche. La valeur de  $k$  qu'ils calculent ne nous paraît pas fiable et n'a de toute façon au dire même des auteurs pas de véritable sens physique.

Dans notre cas, ces critères ne sont pas vérifiés, ce qui interdit d'utiliser une telle analyse quantitative. Nous nous sommes alors tournés vers une simulation numérique des voltampérogrammes cycliques pour extraire les paramètres cinétiques et thermodynamiques.

### c) Modélisation numérique des voltampérogrammes cycliques

Plusieurs mécanismes catalytiques sont possibles. Comme nous l'avons dit, les complexes  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_3Cl_2]^+$ ,  $[Ni(xbsms)Ru(p\text{-cymène})Cl]^+$ ,  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$  et  $[Ni(emi)Ru(p\text{-cymène})Cl]^-$  ne se protonent pas en présence d' $Et_3NHCl$  car aucune des vagues caractéristiques de ces complexes n'est modifiée. La vague électrocatalytique apparaît après les vagues de réduction de ces composés et en est bien distincte. Ce sont donc les espèces réduites qui sont actives. Les vagues de réduction des catalyseurs sont irréversibles. Il y a donc un réarrangement

structural de l'espèce réduite. Par exemple, dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  il peut s'agir de la perte d'un ligand chlorure. La formation de l'espèce active passe donc par un mécanisme d'induction EC. Cette espèce réduite activée se protone en présence d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  pour former un hydrure.<sup>e</sup> Cet hydrure se réduit ensuite puis se protone pour libérer de l'hydrogène. L'espèce oxydée est alors à nouveau réduite pour régénérer le catalyseur.<sup>22, 35</sup> Le mécanisme du cycle catalytique est donc du type CECE<sup>f</sup> avec une phase d'induction de type EC (cf Fig. 30). C'est bien l'espèce protonée réduite qui forme de l'hydrogène car si la première espèce protonée libérait de l'hydrogène, alors la vague catalytique serait confondue avec la vague cathodique du complexe seul.

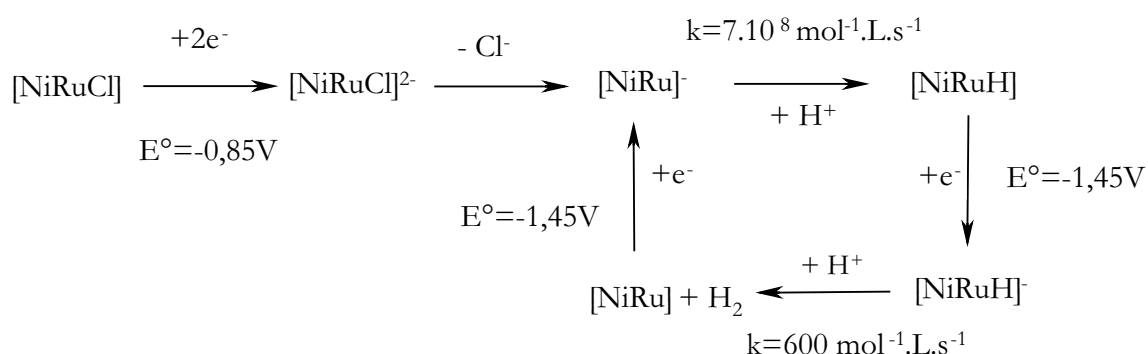


Fig. 30 : Mécanisme CECE de production de dihydrogène avec induction de type EC dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ . Les paramètres cinétiques et thermodynamiques sont ceux issus des modélisations numériques.

Le comportement électrocatalytique du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  a été simulé à l'aide du logiciel DigiElch. Le mécanisme CECE (cf Fig. 30) permet une bonne simulation des voltampérogrammes à 20 et 100  $\text{mV}.\text{s}^{-1}$  pour quatre concentrations d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  différentes (1; 1,5; 3 et 10 équivalents d'acide). Les paramètres de comparaison pertinents sont la hauteur relative, la position et la forme des vagues électrochimiques (cf Fig. 31). Les paramètres de transfert de charge ( $E^\circ$ ,  $\alpha$ ,  $k_s$ ), les coefficients de diffusion des espèces ainsi que les constantes thermodynamiques et cinétiques des vagues caractéristiques du complexe ont été déterminés pour les voltampérogrammes sans acide et conservés pour les simulations suivantes.

<sup>e</sup> Nous donnerons plus loin des éléments permettant de justifier la formation d'un intermédiaire hydrure

<sup>f</sup> Processus à quatre étapes composé d'une réaction Chimique puis Electrochimique puis Chimique et enfin Electrochimique

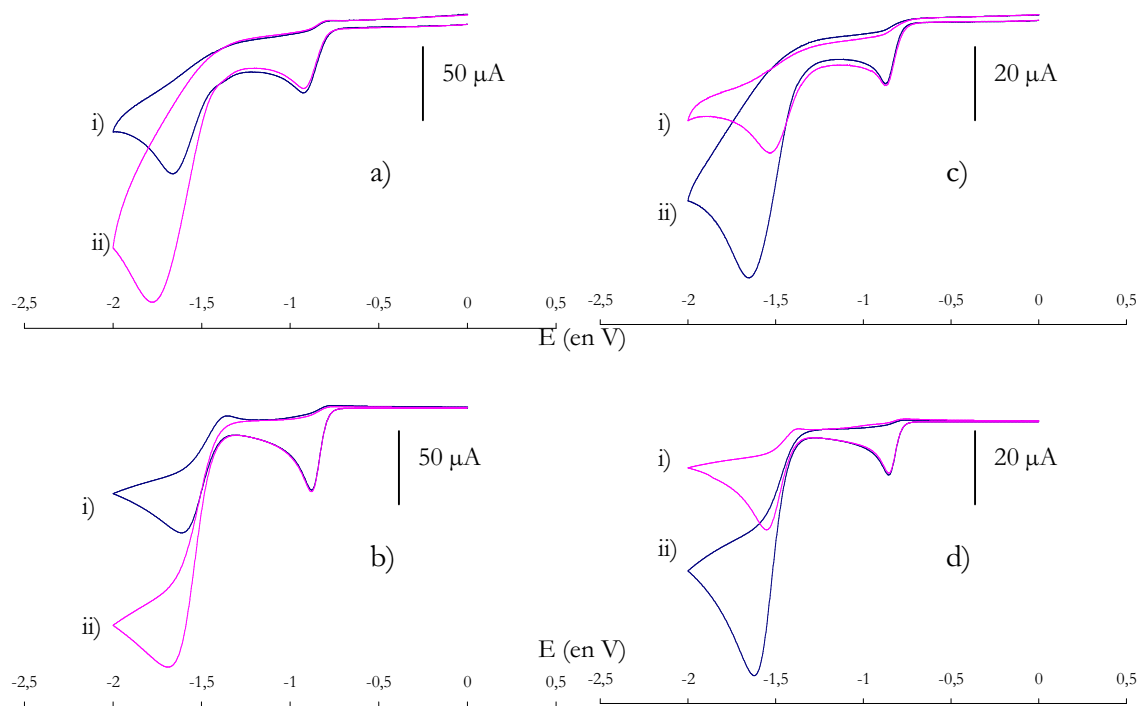


Fig. 31 : Voltampérogrammes du complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  dans le DMF en présence de trois i) et dix ii) équivalents d' $\text{Et}_3\text{NHCl}$  a) expérimental à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , b) simulé à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , c) expérimental à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ , d) simulé à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Les paramètres de simulation sont fournis dans la partie expérimentale de ce chapitre. Les transferts électroniques sont rapides pour les étapes non catalytiques ( $k_s = 0,01 \text{ cm.s}^{-1}$ ) et plus lentes pour celles du cycle catalytique ( $k_s = 0,002 \text{ cm.s}^{-1}$ ). Le coefficient de diffusion a été fixé à  $3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour les protons contre  $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour les autres espèces. Les protons sont en effet des espèces très mobiles grâce à un réseau de liaisons hydrogène. Dans l'eau, ils possèdent la mobilité la plus élevée avec une conductance  $\lambda$  à  $18^\circ\text{C}$  de  $315 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$  et un coefficient de diffusion limite  $D = 9,31.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Le DMF peut aussi former un tel réseau car c'est un solvant protophile.

D'après les simulations, l'étape cinétiquement déterminante est la seconde protonation. Les transferts électroniques sont en effet plus rapides que les réactions chimiques. La première protonation a une constante de vitesse de  $7.10^8 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$  contre  $600 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$  pour la seconde protonation. En voltampérométrie cyclique, des modélisations similaires des vagues de réduction des protons des complexes  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})\text{Cl}]^{27}$  et  $(\text{TPP})\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}$  (où TPP = tétraphénylporphyrine) montrent aussi que la seconde étape de protonation est cinétiquement limitante.<sup>27, 35</sup> En catalyse homogène, l'étude des droites de Tafel permet de connaître la nature de l'étape limitante. Pour la quasi-totalité des électrodes métalliques (sauf avec le platine, le palladium et le rhodium), l'étape limitante est aussi une protonation.<sup>5</sup>



La vitesse de cette étape limitante correspond dans nos conditions de concentration à 10800 cycles catalytiques par heure. Cette valeur simulée correspond bien à celle déterminée expérimentalement (13600 cycles par heure) à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Elle est en revanche bien plus élevée que pour celle déterminée par coulométrie (22 cycles par heure). Cela s'explique par le transfert de matière qui est limitant dans ce cas.

Toutes les simulations considérant la première étape de protonation moins rapide que la seconde n'ont pas permis d'obtenir des voltampérogrammes compatibles avec les données expérimentales. D'autre part, l'implication d'un complexe métal-hydrure dans le cycle catalytique de réduction des protons peut être justifiée par l'électrolyse à  $-1,2 \text{ V}$  de ce complexe dans le DMF sur électrode de mercure. A  $-1,2 \text{ V}$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  est réduit à deux électrons et à ce potentiel, le voltampérogramme de ce composé en présence d'acide ne montre pas d'augmentation du courant par rapport au voltampérogramme sans acide. Or on observe que le catalyseur effectue tout de même 3,2 cycles catalytiques en 4h. L'espèce réduite peut donc se protoner et libérer de l'hydrogène. Cette réactivité est typique des hydrures qui réagissent soit par protonation soit de manière homolytique.<sup>18</sup> Cette réaction reste lente compte tenu de l'aire importante de l'électrode de mercure ( $>3 \text{ cm}^2$ ).

Pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ , la vague électrocatalytique se développe au niveau d'une vague cathodique, comme pour les complexes  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})\text{Cl}]^{27}$  et  $[(\text{TPP})\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}]$ .<sup>27, 35</sup> Les autres vagues redox de ces complexes ne sont pas modifiées par l'ajout d'acide, c'est donc l'espèce réduite qui se protone deux fois de suite pour dégager de l'hydrogène. Le catalyseur est alors à nouveau réduit pour régénérer l'espèce active. Le mécanisme catalytique serait donc du type ECCE.

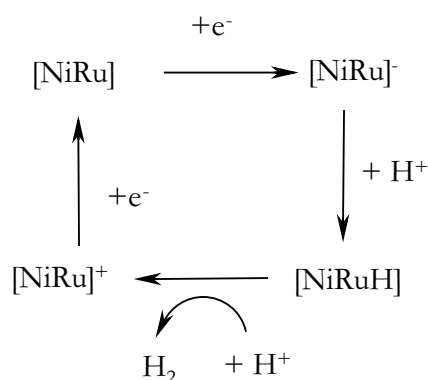


Fig. 32 : Mécanisme de type ECCE pour l'électroréduction des protons.

La voltampérométrie cyclique fournit des informations précises sur la surtension d'activation ainsi que sur le mécanisme catalytique. La détermination de constantes de vitesse à partir des seules données de voltampérométrie cyclique nécessite le recours à la modélisation numérique. La

réaction limitante du cycle catalytique semble être une étape de protonation. D'autres informations complémentaires peuvent être fournies par l'électrolyse:

## 2) Les données de l'électrolyse

De manière générale, l'électrolyse permet de tester la stabilité du catalyseur lors de la réduction des protons sur de longues périodes et donc l'accomplissement d'un grand nombre de cycles catalytiques. Elles permettent aussi de vérifier que le gaz produit au cours de l'électrolyse est bien du dihydrogène et de calculer les rendements faradiques de la réaction. Les rendements calculés pour cette réaction catalysée par les complexes  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]\text{Cl}$  sont supérieurs à 97%. Cependant, les réactions sont limitées par le transport de matière dans la cellule. Les fréquences de cycle catalytique déterminées par coulométrie sont plus de mille fois moins grandes que celle déterminées par voltampérométrie cyclique.

### a) Effet cinétique:

Les électrolyses en conditions standardisées permettent de comparer le nombre de cycles catalytiques effectués en 4,5h par les différents complexes (cf Fig. 22). Le potentiel d'électrolyse a été fixé à  $-1,6\text{V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  de manière à être proche du potentiel d'*her* déterminé en voltampérométrie cyclique pour l'ensemble des composés testés. Il n'y a pas de corrélation directe entre la vitesse de la réaction en électrolyse et le potentiel de réduction des protons de chaque catalyseur. Les deux catalyseurs qui ont la plus grande activité sont les deux complexes bimétalliques contenant l'entité  $\{\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}\}^+$ . Ils possèdent des fréquences de cycle catalytiques d'environ  $5 \text{ cycles/h/cm}^2$ . Le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  est 2,3 fois moins actif avec  $2,2 \text{ cycles/h/cm}^2$ , puis les complexes  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  ont des activités comparables de l'ordre de 1 à  $1,3 \text{ cycles/h/cm}^2$ , soit cinq fois moins que celle de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]^+$ . Les deux complexes qui ont les surtensions d'activation les plus faibles,  $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$  et  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sont aussi parmi les moins actifs en électrolyse. On aurait pu s'attendre à ce que leur activité soit très grande puisque nous nous sommes placés à un potentiel de réduction bien inférieur à celui imposé par le potentiel d'électrocatalyse. Cela montre que le fait d'appliquer un potentiel bien inférieur à celui du potentiel d'électrocatalyse n'augmente pas de façon significative la vitesse d'électrolyse.

En voltampérométrie cyclique, les composés les plus rapides sont les dérivés du  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  puis  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]^+$ . A l'exception des composés  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ , la comparaison de la réactivité de ces composés en coulométrie et en voltampérométrie cyclique fournit les mêmes résultats. Par exemple, ces deux techniques montrent que le complexe  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}]^-$  est 3 à 4 fois plus actif que  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  ou

[Ni(xbsms) Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Les valeurs absolues de vitesse ne sont cependant pas comparables car en coulométrie, l'activité est limitée par le transport de matière. En revanche, les composés qui font le plus grand nombre de cycles catalytiques (ceux contenant le motif {Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup>) ont une faible déviation de l' $E_{her}$  lorsqu'on augmente la quantité d'Et<sub>3</sub>NHCl à 20 mV.s<sup>-1</sup> (cf Tab. 17).

La plupart des complexes étudiés ici sont plus actifs au cours de la première heure d'électrolyse qu'au cours des 4h30 d'électrolyse. Plusieurs facteurs expliquent cette évolution : une grande partie de l'acide est consommée au cours de l'électrolyse, jusqu'à 81% dans ces conditions. La quantité de réactif diminuant, la vitesse de la réaction catalysée diminue naturellement. De plus, la réduction des protons correspond à la libération de triéthylamine en solution, qui est la base du couple triéthylamine/triéthylammonium. Plus la réaction est avancée, plus la quantité de base est importante et donc plus l'équilibre acido-basique sera en défaveur de la libération des protons. Enfin, une partie du catalyseur peut se dégrader en composés moins ou pas actif.

### **b) Effet coopératif**

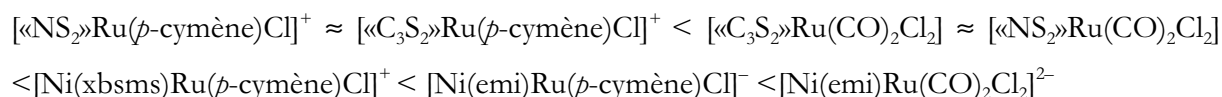
Les complexes contenant l'entité {Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> effectuent 4 à 5 fois plus de cycles catalytiques que les complexes mononucléaires de nickel dans les mêmes conditions (cf Tab. 15 et Fig. 28). Comme en voltampérométrie cyclique, on peut observer un effet coopératif entre les deux entités métalliques puisque le complexe obtenu est beaucoup plus rapide que les deux entités métalliques seules. Cela illustre l'importance de la proximité des deux métaux. L'augmentation de l'activité n'est pas seulement due à la présence de deux métaux se comportant comme deux sites catalytiques indépendants d'autant plus que le motif {S<sub>2</sub>Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> ne semble pas capable de catalyser la réduction des protons à ce potentiel. Au sein des sites actifs des hydrogénases, la proximité des métaux n'est pas non plus innocente. C'est la première fois qu'un complexe modèle des hydrogénases illustre cette importance. Les complexes modèles du site actif des hydrogénases à fer dont l'activité en réduction des protons est bien développée, contiennent toujours deux métaux, l'utilisation d'un modèle ne contenant qu'un site métallique n'a jamais été décrite.

Le seul exemple de mécanisme coopératif décrit pour l'*her* concerne le complexe binucléaire [Ni<sub>2</sub>(bis-cyclam)]<sup>4+</sup> dont l'activité en électrolyse est 5 fois plus grande que celle du complexe mononucléaire correspondant [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>.<sup>34</sup> Cependant, les deux sites sont identiques et jouent le même rôle, probablement via un double hydrure formant de l'hydrogène par un mécanisme homolytique. Dans notre cas, les deux métaux sont différents et dans des environnements très distincts. Ils ne jouent probablement pas le même rôle. Pour le complexe [Ni(emi)Ru(*p*-

cymène)Cl]<sup>-</sup>, l'effet coopératif permet d'améliorer à la fois la valeur du potentiel d'électroréduction des protons, la stabilité chimique du catalyseur et la vitesse de catalyse.

### c) Importance de l'entité {Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup>

A la fin du chapitre 2, nous avons pu comparer les richesses électroniques globales de nos complexes selon l'ordre croissant:



En électrolyse, il ne semble pas y avoir de corrélation entre la richesse globale du complexe et le nombre de cycles catalytiques. Il faut prendre en compte des caractéristiques plus précises.

Le motif {Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> semble avoir une importance particulière pour la vitesse de réduction des protons par rapport au motif {Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>}. Les composés possédant le motif {Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> sont en effet entre deux et quatre fois plus rapides que ceux contenant le motif {Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>}, à environnement du nickel égal (cf Tab. 15). Pris isolément, les complexes [C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup> et [Ru(*p*-cymène)Cl]<sub>2</sub> ne catalysent pas l'*her* dans les conditions testées. D'autre part, les complexes mononucléaires de nickel catalysent la réduction des protons. Au sein du motif {Ni(μ-S)<sub>2</sub>Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> le ruthénium jouerait donc un rôle auxiliaire, en favorisant une des étapes catalytique. L'étape cinétiquement déterminante semble être une protonation. En effet, les espèces les plus riches en électrons sont celles qui ont les plus faibles surtensions d'activation pour l'*her*. D'autre part, les modélisations des voltampérogrammes de [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en présence d'acide ont montré que la deuxième protonation était cinétiquement déterminante. Au cours de cette étape, le proton réagit avec l'hydruure pour former un complexe métal dihydrogène en coordination "end-on" ou "side-on". Nous avons vu précédemment que la stabilisation de métal-hydrures ou métal-dihydrogène nécessite des environnements assez différents. Au cours du cycle catalytique, ces intermédiaires ne doivent être ni trop ni pas assez stabilisés. Nous pouvons faire l'hypothèse que dans un premier temps l'hydruure est localisé sur le nickel. En effet, les complexes de nickel seuls catalysent la réduction des protons avec des surtensions d'activation beaucoup plus faibles que les complexes de ruthénium. Les analyses spectroscopiques du site actif des hydrogénases [NiFe] suggèrent que le nickel serait le seul métal dont le degré d'oxydation changerait (cf Chapitre 1). La présence du motif {Ni(μ-S)<sub>2</sub>Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> peut permettre à l'hydruure un changement de site au cours du cycle catalytique voire la formation d'un hydruure pontant. La formation d'un hydruure pontant entre deux métaux serait en effet l'un des intermédiaires clefs du mécanisme catalytique des hydrogénases.<sup>19</sup> Ce type d'hydruure a été observé pour un certain nombre de complexes modèles de hydrogénases à fer.<sup>38</sup> Dans le cas de nos composés, la formation de cet hydruure pontant serait

favorisée par la réduction du ruthénium et la perte possible de son ligand chlorure (cf Fig. 33). Il est à noter que le motif  $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}\}^+$  est très utilisé en catalyse d'hydrogénation et des motifs proches peuvent stabiliser des hydrures comme pour  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{bpy})\text{H}]^+.$ <sup>20</sup>

Les différentes étapes du cycle catalytiques nécessitent des environnements électroniques différents (ligands durs et mous). En effet, il faut que le composé soit suffisamment nucléophile pour se protoner mais suffisamment pauvre en électrons pour se réduire à un potentiel élevé. La nécessité de deux sites métalliques proches mais différents peut s'expliquer par ces deux exigences a priori contradictoires. Nous avons vu au chapitre 3 que l'entité  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$  pouvait se comporter comme un seul et unique site redox dans lequel la richesse électronique de chaque métal peut être modulée selon les besoins.

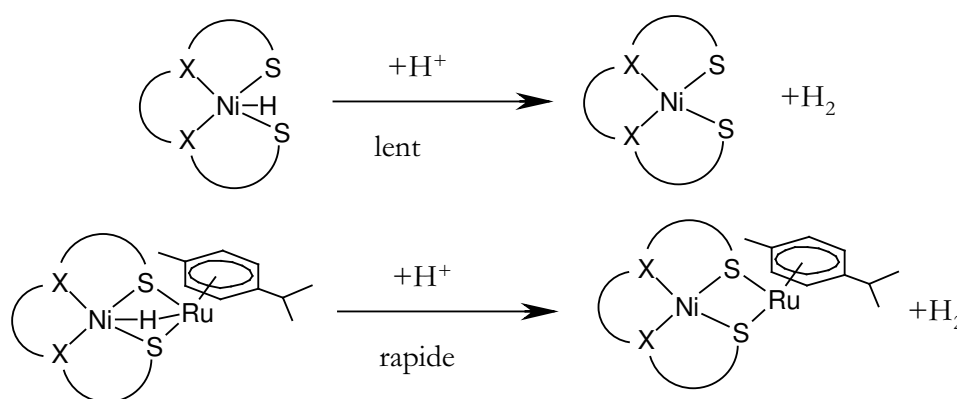


Fig. 33 : Rôle possible du motif  $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}\}^+$  pour l'activité d'*her*.

L'utilisation d'autres motifs organométalliques pourra nous aider à mieux comprendre le rôle de cette entité et probablement d'améliorer l'activité.

### 3) Comparaison avec les autres catalyseurs d'*her*

#### a) Les catalyseurs de réduction des protons non bioinspirés :

La catalyse homogène de réduction des protons était déjà développée avant que l'on connaisse la structure des hydrogénases.<sup>11, 21</sup> L'approche non biomimétique est donc antérieure aux approches biomimétiques et bioinspirées. Nous avons décrit au chapitre 1 les complexes de nickel capables de catalyser l'*her* par voie électrochimique. D'autres complexes actifs (cf Tab. 18) en réduction des protons existent pour lesquels les potentiels de réduction se situent entre  $-0,43$  et  $-1,5$  V vs Ag/AgCl/KCl. Par exemple, le complexe  $[(\text{CpMo})_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$  (cf Fig. 35) catalyse l'*her* à  $-0,43$  V vs Ag/AgCl/KCl en présence de tétrafluoroborate de *p*-cyanoanilinium. La surtension d'activation n'est que de 120mV par rapport à la réaction catalysée par le platine.

Des complexes modèles du site actif de la vitamine B<sub>12</sub>, les cobaloximes (cf Fig. 34), possèdent aussi une activité intéressante en électroréduction des protons. La cobaloxime  $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{MeCN})_2]$  réduit les protons à un potentiel de  $-550$  mV vs. Ag/AgCl/KCl, dans l'acétonitrile avec le tétrafluoroborate de *p*-cyanoanilinium. La surtension d'activation par rapport

à la réaction catalysée par le platine est inférieure à 300 mV. Les fréquences de cycle peuvent atteindre  $80 \text{ h}^{-1}$  ce qui les place parmi les meilleurs catalyseurs homogènes connus.<sup>22</sup>

L'activité de ces complexes de cobalt et de molybdène a été décrite pendant ma thèse, la catalyse de réduction des protons connaissant un regain d'intérêt.

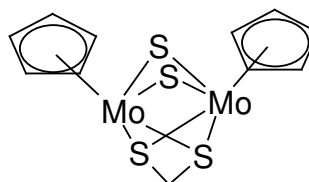
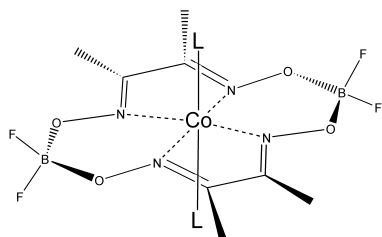


Fig. 34 : Complexe  $[\text{Co}(\text{dmgbF}_2)_2(\text{MeCN})_2]$  (ref 22)      Fig. 35 :  $[(\text{CpMo})_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$  (ref 23)

Les catalyseurs décrits dans la littérature ont des métaux et des environnements assez variés (cf Tab. 18). Ce sont généralement des métaux des groupes 8 à 10 relativement appauvris en électrons puisqu'ils sont fréquemment chargés positivement. Cela favorise en effet la réduction de ces composés à des potentiels faiblement négatifs. Les conditions opératoires (acide, solvant, électrode de travail, durée d'électrolyse...) sont très variées et rendent les comparaisons délicates. La comparaison de l'activité de nos composés avec les données de la littérature est délicate car l'aire de l'électrode n'est pas toujours indiquée alors qu'il s'agit d'un paramètre cinétique important. Par exemple, nous avons pu obtenir une fréquence de cycle de  $22 \text{ h}^{-1}$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  sur une surface de mercure d'aire inconnue contre  $6,4 \text{ h}^{-1}$  sur  $1,23 \text{ cm}^2$  de mercure.

Les composés décrits dans la littérature possèdent un ou deux métaux. Dans les complexes bimétalliques, les deux métaux sont souvent identiques et dans des environnements similaires. Ils jouent donc des rôles semblables. Un mécanisme hétérolytique n'est cependant pas à exclure mais il pourrait être favorisé si les deux métaux sont d'une part différents et d'autre part dans des environnements distincts. Ce type de composé a été développé pour modéliser le site actif des hydrogénases à fer.

Chapitre 5 : Activité de type hydrogénase de nouveaux complexes modèles du site actif des hydrogénases [NiFe]

Catalyseur	Potentiel d'électrolyse <sup>g</sup>	Electrode de travail	Conditions expérimentales	TON
$[(\text{CpMo})_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$	<b>-0,960 V</b> vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}^{23} \approx -0,75 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Carbone vitreux	$\text{CH}_3\text{CN}$ $p\text{-CNPhNH}_3\text{BF}_4$ , 0,032 mol.L <sup>-1</sup>	10,6 (3h)
$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}_2}\text{N}^{\text{Ph}_2}\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$	<b>-0,94 V</b> / $(\text{Fc}^+/\text{Fc})^{24} \approx -0,73 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Carbone vitreux	$\text{CH}_3\text{CN}$ Acide triflique, 0,047 mol.L <sup>-1</sup>	6,7 ( ? )
Film de Poly{pyrrole- [Cp*Rh(bipy)Cl] <sup>+</sup> }	<b>-0,55 V</b> vs. ESC <sup>25</sup> $\approx -0,50 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Carbone vitreux	pH 1-4 solution aqueuse	353 (14 h)
[CoPc]/poly(4-vinylpyridine-co-styrene)	<b>-0,90 V</b> vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}^{26}$	Graphite pyrolytique « Basal-plane »	Tampon phosphate 0,1M pH 1,0	2,10 <sup>5</sup> , h <sup>-1</sup> h
[Co(dmgh) <sub>2</sub> pyCl]	<b>-0,90 V</b> vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}^{27}$	Graphite	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> NHCl 0,2 M	100 (2,5h)
Co(TMAP), Co(TMPyP), CoTPyP	<b>-0,95 V</b> vs. ESC <sup>28</sup> $\approx -0,90 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Nappe de Hg	Solution aqueuse CF <sub>3</sub> COOH 0,1M	0,65 (20 min)
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-ADT})(\text{CO})_6]$	<b>-1,48 V</b> / $(\text{Fc}^+/\text{Fc})^{29} \approx -1,28 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Carbone vitreux	$\text{CH}_3\text{CN}$ HClO <sub>4</sub> 50 mM	25 (10 min)
$[\text{Ni}(2,6\text{-(HN(CH}_2)_3\text{N=C(CH}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N)})]^{+}$	<b>-1,1 V</b> vs. ESC <sup>30</sup> $\approx -1,05 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Carbone vitreux	pH 2 solution aqueuse	12,7 (12h)
$[\text{CpCo}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]$	<b>-1,15 V</b> vs. ESC <sup>31</sup> $\approx -1,10 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Nappe de Hg	pH 5 solution aqueuse	20 (18 h)
$[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_2\text{DPB}]$	<b>-1,2 V</b> vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}^{32}$	Nappe de Hg	THF + CF <sub>3</sub> COOH	1,6 (20 min)
$[\text{HFe}_2(\mu\text{-pdt})(\text{CO})_4(\text{CN})(\text{PMe}_3)]$	<b>-1,2 V</b> vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}^{33}$	Nappe de Hg	$\text{CH}_3\text{CN}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 mM	6 (15 min)
$[\text{Ni}_2(\text{bis-cyclam})]^{4+}$	<b>-1,5 V</b> vs. ESC <sup>34</sup> $\approx -1,45 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Nappe de Hg	Tampon phosphate 0,2 mol.L <sup>-1</sup> pH 7,4	100
[FeTPPCl]	<b>-1,6 V</b> vs ESC <sup>35</sup> $\approx -1,55 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Nappe de Hg	DMF Et <sub>3</sub> NHCl 50 mmol.L <sup>-1</sup>	24 (1,25 h)
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{OCH}_2\text{S-}\mu)(\text{CO})_6]$	<b>-2,16 V</b> vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}^{36} \approx -1,76 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$	Carbone vitreux	$\text{CH}_3\text{CN}$ acide acétique 6,6 mM	5,5(1h)

Tab. 18 : Activités coulométriques en réduction des protons des principaux catalyseurs d'*her* selon les conditions expérimentales.

<sup>g</sup> Calcul par rapport à l'ENH:  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}(3\text{M})} = E^\circ - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \approx 0,22233 - 0,06 \log 3 \approx 0$

V/ENH ;  $E_{\text{ESC}} \approx 0,2412 \text{ V/ENH}$  ;  $E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} \approx 0,400 \text{ V/ENH}$

<sup>h</sup> Seul le TOF de ce composé est décrit , TMPA : meso-tetrakis(N,N,N-trimethylanilinium-4-yl)porphine chloride ; TMPyP : meso-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphine chloride ; TPyP : meso-tetrapyrid-4-ylporphin ; DPB : diporphyrinatobiphenylene

### **b) Les modèles du site actif des hydrogénases à fer**

La forte proximité structurale entre le site actif des hydrogénases à fer et des complexes organométalliques déjà connus contenant le motif  $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2(\text{CO})_6\}$  a permis le développement rapide de modèles structuraux et fonctionnels de cette enzyme.<sup>37</sup> Les atomes de fer de ces composés sont généralement à l'état d'oxydation (I) avec une liaison métallique Fe-Fe qui peut se protoner pour peu que les ligands du fer soit donneurs d'électrons comme les ligands cyanures et phosphines. La plupart de ces composés sont capables de catalyser la réaction de réduction des protons en dihydrogène.

Le potentiel d'électroréduction des protons de ces composés se situent entre  $-0,73\text{V}$  vs. Ag/AgCl/KCl pour  $[\{\mu\text{-SCH}_2\}_2\text{N}(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})\}\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  dans l'acétonitrile en présence d'acide perchlorique et  $-1,95\text{ V}$  vs. NHE pour le complexe  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-pdt})(\text{CO})_6]$  dans l'acétonitrile en présence d'acide acétique.<sup>38, 39</sup> La plupart des modèles des hydrogénases à fer ont des potentiels de pic pour la réduction des protons inférieurs  $-1,1\text{ V}$  vs. Ag/AgCl comme par exemple  $[\text{Fe}_2[\mu\text{-ADT}](\text{CO})_6]$  dans l'acétonitrile qui catalyse la réduction de l'acide sulfurique à ce potentiel ou bien  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_3)_3\{\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{S})_3)(\text{CO})_5\}]^{2-}$  qui catalyse la réduction du 4,6-diméthylpyridinium à  $-1,13\text{ V}$  vs Ag/AgCl dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>40</sup>

La présence d'un site de protonation proche du métal diminue la surtension d'activation de la réaction de réduction des protons. Cela peut faciliter la protonation d'un hydrure ou être simplement dû à un effet de charge. De même, le remplacement de ligands fortement  $\pi$ -accepteur comme les carbonyles par des ligands  $\sigma$ -donneur (et plus faiblement  $\pi$ -accepteur) comme des phosphines, des cyanures et plus récemment des carbènes ont été décrits afin de diminuer la surtension d'activation.<sup>7, 41, 42</sup> Des ligands hydrures pontants les deux métaux ont été mis en évidence par protonation de la liaison métal-métal au sein de modèles difer(I). Ce sont des intermédiaires clefs de l'électrocatalyse. Ces hydrures sont formés dès l'ajout d'acide dans le milieu et sont donc actifs en réduction.<sup>7</sup> Aucun hydrure terminal catalytique n'a encore été caractérisé. La production stœchiométrique de dihydrogène par protonation d'un hydrure terminal a été reportée pour le complexe  $[\text{Fe}_2(\text{edt})(\mu\text{-CO})(\text{H})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$  où  $\text{edt}^{2-} = \text{éthanedithiolate}$ .<sup>43</sup>

### **c) Les modèles du site actif des hydrogénases nickel-fer**

Au début de ces travaux, aucun modèle catalytique du site actif des hydrogénases nickel-fer n'avait été décrit. Seule l'activité de quelques complexes de nickel comme  $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$  était connue.<sup>24</sup> Les potentiels d'électroréduction des protons sont



variables ( $E_{her}=0,7V$  vs. Ag/AgCl/KCl pour  $[Ni(P^{Ph}_2N^{Ph}_2P)_2(CH_3CN)]^{2+}$  dans l'acétonitrile en présence d'acide triflique). La description de la réduction des protons catalysée par certains complexes de nickel est cependant discutable car effectuée sur électrode de platine.<sup>4</sup>

Début 2006, soit à la fin de mes travaux de doctorat, la réduction des protons catalysée par un complexe modèle du site actif des hydrogénases [NiFe] a été décrite. Ce complexe,  $[Ni((CH_3C_6H_3S_2)_2(CH_3)_3)Fe_2(CO)_6]$  (voir figure 25 du chapitre 1) catalyse la production de dihydrogène dans le dichlorométhane à partir d'acide trifluoroacétique à  $E_{pc}=-1,31V$  vs.  $Fe^+/Fe$  soit environ 0,91 V vs Ag/AgCl/KCl.<sup>44</sup> Néanmoins, l'activité de cette entité pourrait être due au motif  $\{S_2Fe_2(CO)_6\}$  que l'on retrouve également dans les modèles des hydrogénases à fer et qui sont actifs dans cette gamme de potentiel. Les modèles des hydrogénases [NiFe] que nous avons synthétisés possèdent des surtensions d'activation qui restent importantes. Elles sont plus grandes que la plupart des surtensions d'activation décrites pour les modèles d'hydrogénases à fer. Cependant, l'acide que nous avons employé est l'un des plus faible utilisé, le pH est donc l'un des plus haut. L'étude des potentiels d'*her* est nécessaire mais ne suffit pas à caractériser l'activité d'un catalyseur. Il indique le potentiel électrochimique à appliquer pour que la réduction des protons soit catalysée mais ne permet pas de connaître la stabilité de l'*her* sur plusieurs heures.

Les complexes que nous avons décrits peuvent effectuer jusqu'à 22 cycles catalytiques par heure dans le cas de  $[Ni(xbsms)Ru(CO)_2Cl_2]$ , ce qui assez comparable à l'activité des modèles des hydrogénases à fer (cf Tab. 18). L'un des composés les plus actifs,  $[Fe_2(\mu-ADT)(CO)_6]$  effectue 25 cycles en 10 minutes soit 150 cycles par heure, la surface de l'électrode étant de  $1,4cm^2$ .<sup>29</sup> Les cobaloximes effectuent 40 cycles catalytiques en 30 minutes, soit 80 cycles par heure sur une surface de mercure de plusieurs centimètres de diamètre ( $>3cm^2$ ).

La coulométrie montre que la fréquence de cycle en réduction des protons du complexe<sup>44</sup>  $[Ni((CH_3C_6H_3S_2)_2(CH_3)_3)Fe_2(CO)_6]$  est de 6 cycles par heure, sur une heure d'électrolyse, avec une électrode de carbone de  $182\text{ mm}^2$ , soit 3,3 cycles par heure et par  $cm^2$  contre 6,3 cycles par heure et par  $cm^2$  pour  $[Ni(emi)Ru(p\text{-cymène})Cl]^-$  au cours de la première heure d'électrolyse. De plus, la stabilité de l'activité du complexe  $[Ni((CH_3C_6H_3S_2)_2(CH_3)_3)Fe_2(CO)_6]$  décroît après une heure sans que l'on sache dans quelle mesure.

Si en réduction des protons les surtensions d'activation associées aux composés que nous avons synthétisés restent importantes, ils sont néanmoins capables d'effectuer un nombre de cycles catalytiques comparable aux modèles des hydrogénases à fer avec des vitesses similaires.

## E) Conclusion

L'activité de tous les modèles inspirés du site actif des hydrogénases [NiFe] que nous avons synthétisés et caractérisés au chapitre 2 a été testée. A l'exception de  $[C_3S_2Ru(p\text{-cymène})Cl]^+$ ,

nous avons montré que tous ces composés étaient actifs en réduction des protons avec toutefois des surtensions d'activation importantes. C'est la première description de l'activité catalytique de complexes modèles du site actif des hydrogénases [NiFe] pour la production d'hydrogène. Les potentiels et les vitesses catalytiques d'électroréduction des protons de ces modèles sont proches de ceux des modèles du site actif des hydrogénases à fer. En revanche, les autres tests effectués (échange H/D, test colorimétrique au méthylviologène, catalyse d'hydrogénation et formation d'hydrures) n'ont pas permis de détecter une activité en production ou oxydation d'hydrogène ou la présence d'intermédiaires hydrures.

Les tests électrochimiques nous ont permis d'accéder à quatre paramètres importants pour la réaction de réduction des protons: les rendements faradiques qui sont supérieur à 97%, les potentiels d'électrocatalyse de cette réaction, le nombre de cycles catalytiques et la vitesse de catalyse. Pour nos composés, les potentiels d'*ber* vont de -1,57 V à -2V vs Ag/AgCl/KCl voire moins. Le nombre de cycles catalytiques varie entre 5,5 et 29 avec des vitesses de 1,1 à 5,2 cycles catalytiques par heure et par cm<sup>2</sup> de mercure. La comparaison de ces paramètres permet d'en déduire deux informations importantes: l'importance d'une des étapes de protonation et le rôle de la binucléarité:

-le rôle d'un site basique proche du métal a été mis en évidence par le complexe [NS<sub>2</sub>"Ru(*p*-cymène)Cl]Cl. Ce complexe possède un site basique et catalyse la réduction des protons avec une surtension d'activation plus faible d'au moins 100 mV par rapport à [C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>"Ru(*p*-cymène)Cl]Cl en présence de 1,5 équivalents d'acide à 20 mV.s<sup>-1</sup>, le potentiel d'*ber* de ce dernier se situant en dehors du domaine d'électroinactivité du solvant. D'autre part, la modélisation des voltampérogrammes cycliques du complexe [Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en présence d'Et<sub>3</sub>NHCl montre que c'est bien une étape de protonation qui est limitante pour la réduction des protons, ce qui confirme les résultats obtenus avec d'autres composés dans la littérature.<sup>27, 35</sup>

-le rôle de la proximité des deux métaux a clairement été démontrée par voltampérométrie cyclique et électrolyse. Nous avons montré que la binucléarité pouvait permettre d'abaisser notablement les surtensions d'activation, jusqu'à 260 mV pour le système [Ni(emi)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> / [Ni(emi)]<sup>2-</sup>. Pour diminuer la surtension d'activation, il semble important qu'un système soit riche en électrons. Cet effet coopératif est plus marqué encore en électrolyse: les complexes [Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>+</sup> et [Ni(emi)Ru(*p*-cymène)Cl]<sup>-</sup> sont 4 et 5 fois plus rapides que les complexes de nickel seuls.

-l'entité {Ru(*p*-cymène)Cl}<sup>+</sup> et de façon plus générale l'entité organométallique de ces modèles binucléaires jouent un rôle important pour la vitesse de catalyse .

Le complexe le plus intéressant en réduction des protons des composés décrits ici est  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$ . Il possède la plus faible surtension d'activation avec  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ , effectue le plus grand nombre de cycles catalytiques juste après  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ . Ce composé est aussi le plus stable puisqu'il n'est pas dégradé après plus de 28 cycles catalytiques en réduction des protons.

### **F) Perspectives**

Le nombre de complexes étudiés ici a permis de connaître certaines grandes tendances favorables à l'amélioration de l'activité des modèles du site actif des hydrogénases [NiFe]. Il serait intéressant de diversifier le nombre de composés et par là le nombre de paramètres afin de mieux comprendre l'influence de la richesse électronique du nickel et le rôle du motif organométallique. La synthèse des complexes décrits dans les perspectives du chapitre 2 semble particulièrement intéressante. Il semble que l'étape clef soit la protonation de l'hydrure. La présence de ligands  $\sigma$ -donneur comme les phosphines sur le ruthénium favorise l'hydricité de ce complexe et donc sa protonation. L'utilisation d'autres ligands aromatiques du ruthénium permettra peut être de mieux comprendre l'intérêt du motif  $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}\}^+$ .

L'amélioration du potentiel d'électrocatalyse est l'aspect qui offre le plus de perspectives. Il semble que les complexes de nickel riches en électrons améliorent le potentiel d'électrocatalyse de l'*her*. Cependant, peu d'exemples de complexes de nickel en environnement soufré plus riches en électrons que  $[\text{Ni}(\text{emi})]^{2-}$  sont connus. Le complexe<sup>45</sup>  $[\text{Ni}(\text{ndt})_2]^{2-}$  possède le double avantage d'être le plus riche en électrons des complexes de nickel soufré décrits et de posséder quatre coordinats thiolates qui sont autant de sites basiques. Il possède cependant deux ligands bidentates ce qui peut induire des réactions parasites (voir chapitre 2). La synthèse d'un nouveau ligand tétradentate contenant trois fonctions thiolates est à étudier (cf perspectives du chapitre 2). Les autres défis qui se posent au chimiste sont le développement des tests en oxydation de l'hydrogène, notamment l'électrolyse sous atmosphère d'hydrogène et l'isolement d'intermédiaires réactionnels du cycle catalytique comme les hydrures pontants ou terminaux et les complexes avec le dihydrogène. L'étude de ces composés aiderait à mieux comprendre le mécanisme catalytique notamment au sein des enzymes et à améliorer l'activité des modèles.

## **Partie expérimentale**

Toutes les mesures d'électrochimie ont été faites sous atmosphère d'azote, dans des cellules électrochimiques faites sur mesures. L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat PAR 273A fabriqué par EG&G Instruments

Pour les mesures de voltampérométrie cyclique, la cellule utilisée comporte trois électrodes : une électrode à disque tournant de carbone vitreux (=3 mm, Radiometer EDI101) comme électrode de travail, une électrode auxiliaire en fil de platine et une électrode de référence Ag/AgCl/ KCl 3 mol.L<sup>-1</sup>.

Dans ces conditions, la valeur  $(E_{pa} + E_{pc})/2$  du couple  $Fc^+/Fc$  dans le DMF (resp. CH<sub>3</sub>CN) est 0,55 V (0,45V) sur électrode de platine ou de carbone vitreux. Le potentiel du couple  $Fc^+/Fc$  est  $E_0 = 0,400$  V vs. ESH.<sup>46</sup>

Les électrodes sont polies sur un feutre de polissage MD-Nap avec une suspension de pâte de diamants monocristallins 1 µm et le lubrifiant bleu DP Struers.

Les électrolyses ont été effectuées dans une cellule compartimentée en deux unités séparées par un verre fritté. La contre électrode est composée d'une mousse de carbone entourée d'un fil de platine. L'électrode de travail est une nappe de mercure. L'électrode de référence est Ag/AgCl/KCl(3M). La cellule standard comprend un réservoir de mercure cylindrique relié au potentiostat par un fil de platine.

### **1) Détermination de la surface de la nappe de mercure de la cellule standard :**

Une solution de 3,9 mg ( $6,73 \cdot 10^{-3}$  mmol) de  $[Ni(emi)]^{2-}$  dans 6 mL de DMF contenant 0,1M de TBATFB est placée dans la cellule à réservoir de mercure. L'intensité de la vague redox à  $E_{1/2} = -0,34$  V est mesurée en utilisant comme électrode de travail la nappe de mercure et une électrode de carbone vitreux dont l'aire est de 7,07 mm<sup>2</sup> (rayon= 0,15 cm) aux vitesses de 20 ; 100 et 500 mV.s<sup>-1</sup>. Le rapport de l'intensité de la vague enregistrée sur carbone vitreux ( $i_{carb}$ ) sur l'intensité de la vague enregistrée sur nappe de mercure ( $i_{Hg}$ ) est égale au rapport des aires des surfaces  $A_{carb}$  et  $A_{Hg}$  des électrodes :  $i_{carb} / i_{Hg} = A_{carb} / A_{Hg}$ . Ce rapport est égal à  $6,16 \cdot 10^{-2}$  à 100 mV.s<sup>-1</sup>,  $5,53 \cdot 10^{-2}$  à 20 mV.s<sup>-1</sup>,  $5,49 \cdot 10^{-2}$  à 500 mV.s<sup>-1</sup> soit  $5,73 \cdot 10^{-2}$  en moyenne. La surface de la nappe de mercure est donc 1,23 cm<sup>2</sup>.

### **2) Détermination de la constante de cellule :**

Une solution de 238 mg (0,5 mmol) d'heptafluorophosphate de méthylviologène dans 6 mL de DMF contenant 0,1M de TBATFB est placée dans la cellule à réservoir de mercure et électrolysée à  $-0,6V$ . L'évolution du courant décroît progressivement de 2,75 mA à 46  $\mu A$  en 3,6h. Cette courbe peut être corrélée par la fonction exponentielle  $i = a e^{-bt}$  avec  $b = 2,34 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ , t le temps en secondes ( $R^2 = 0,92$ ).

### 3) Simulation des voltamogrammes:

Logiciel de simulation utilisé DigiElch 2.x.<sup>47</sup>

Couple redox	$E^\circ$ (en V)	$\alpha$	ks (en $cm.s^{-1}$ )
$[NiRuCl]^+ / [NiRuCl]$	0,62	0,5	0,01
$[NiRuCl] / [NiRuCl]^-$	-0,85	0,5	0,01
$[NiRuCl]^- / [NiRuCl]^{2-}$	-0,85	0,5	0,01
$[(NiRu)H] / [(NiRu)H]^-$	-1,43	0,5	0,002
$[NiRu] / [NiRu]^-$	-1,43	0,5	0,002

Tab. 19 : Paramètres des réactions redox

Réaction	$K_{eq}$	kf
$[NiRuCl]^{2-} = [NiRu]^- + Cl^-$	100	$10000.s^{-1}$
$[NiRu]^- + H^+ = [(NiRu)H]$	$1.10^7$	$7.10^8 mol^{-1}.L.s^{-1}$
$[(NiRu)H]^- + H^+ = [NiRu] + H_2$	$5.10^8$	$600 mol^{-1}.L.s^{-1}$

Tab. 20 : Paramètres des réactions chimiques

Les coefficients de diffusions des espèces ne sont pas connus, ils ont été fixés  $10^{-5} cm^2.s^{-1}$  sauf pour  $H^+$  dont le coefficient de diffusion a été estimé à  $3.10^{-5} cm^2.s^{-1}$ . La concentration initiale en complexe a été fixée à  $2,2.10^{-3} mmol/l$ , la surface de l'électrode à  $3,4.10^{-2} cm^2$ . Les simulations des voltamogrammes ont été effectuées entre 0 et  $-2V$  en partant de 0,002V. Tous les autres paramètres utilisés sont ceux par défaut. Les vitesses des réactions chimiques ne doivent pas être supérieures à la vitesse de diffusion soit  $10^9.s^{-1}$

### 4) Synthèse de $[(C_3S_2)Ru(CO)_2Cl_2]HCl$

32 mg (0,0619mmol) du complexe  $[(C_3S_2)Ru(CO)_2Cl_2]$  ont été mis à réagir avec 8,5 mg (0,0617mmol) de chlorure de triéthylammonium dans le DMF. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé.

IR:( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CO} = 2056$  (F),  $1989 cm^{-1}$  (F)

### **5) Détection de l'hydrogène:**

La pureté du dihydrogène a été testée grâce à un chromatographe en phase gazeuse Delsi Nermag DN200 GC équipé d'une colonne Porapak R 80-100 « mesh » d'une longueur de 3 m terminée par un détecteur à conductivité thermique (TCD) placée sous une pression de 1 bar d'azote comme gaz vecteur. Ces éléments sont thermostatés à 45°C. Sous ces conditions, le temps d'élution de l'hydrogène est de 77s.

## Bibliographie

- 
- <sup>1</sup> H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A.F. England, T. Ikaria, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1703-1707.
- <sup>2</sup> C. P. Andrieux, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 205, 43-58
- <sup>3</sup> C.J.Curtis, A.Miedaner, R.F. Ciancenelli, W.W.Ellis, B.C.Noll, D.L. DuBois, M.R. DuBois, *Inorg.Chem.*, **2003**, 42, 216-227
- <sup>4</sup> G.Musie, J.H.Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 302-310
- <sup>5</sup> D.Pletcher, *A first course in electrode process*, **1991**, New York, The Electrochemical Consultancy Editions.
- <sup>6</sup> K.Izutsu, *Acid-base dissociation constant in dipolar aprotic solvents*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990
- <sup>7</sup> R.Mejia-Rodriguez, D.Chong, J.H.Reibenspies, M.P.Soriaga, M.Y.Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12004-12014
- <sup>8</sup> A.K.Justice, R.C.Linck, T.B.Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 45, 2406-2412
- <sup>9</sup> X.Zhao, I.P.Georgakaki, M.M.L.Miller, J.C.Yarbrough, M.Y.Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9710-9711.
- <sup>10</sup> R.T.Hembre, J.S.McQueen, V.W.Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 798-803.
- <sup>11</sup> V.Artero, M.Fontecave, *Coord.Chem.Rev.*, **2005**, 249, 1518-1535
- <sup>12</sup> S. Hashiguchi, A.Fujii, K.-J.Haack, K.Matsumura, T.Ikariya, R.Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 288
- <sup>13</sup> A.Fujii, S.Hashiguchi, N.Uematsu, T.Ikariya, R.Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2521-2522
- <sup>14</sup> S.Ogo, T.Abura, Y.Watanabe, *Organomet.* **2002**, 21, 2964-2969
- <sup>15</sup> S.Hashiguchi, A.Fujii, J.Takehara, T.Ikariya, R.Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7562-7563.
- <sup>16</sup> A. K. Jones, E. Sillery, S. P. J. Albracht, F. A. Armstrong, *Chem. Commun.* **2002**, 866-867
- <sup>17</sup> C.Tard, X.Liu, D.L.Hughes, C.J.Pickett, *Chem. Commun.*, **2005**, 133-135.
- <sup>18</sup> T.-H.Chao, J.H.Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 129-133
- <sup>19</sup> i) S.Foerster, M.Stein, M.Brecht, H.Ogata, Y.Higuchi, W.Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 83-93
- ii) S.Foerster, M.van Gastel M.Brecht, W.Lubitz *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, 10, 51-62.
- iii) AI Krasna, D.Rittenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3015-3020
- <sup>20</sup> S. Ogo, N. Makihara, Y. Kaneko, Y. Watanabe, *Organometallics* **2001**, 20, 4903-4910
- <sup>21</sup> A.Deronzier, J.-C.Moutet, *Coord.Chem.Rev.*, **1996**, 147, 339-371
- <sup>22</sup> C.Baffert, V.Artero, M.Fontecave, article soumis à *Inorg. Chem.*
- <sup>23</sup> A.M.Appel, D.L.DuBois, M.R.DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12717-12726
- <sup>24</sup> A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 358-366
- <sup>25</sup> S. Cosnier, A.Deronzier, N. Vlachopoulos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1259-1261
- <sup>26</sup> F.Zhao, J.;Zhang, T.Abe, D.Wöhrle, M. Kanedo, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 145, 245-256
- <sup>27</sup> M.Razavet, V.Artero, M.Fontecave, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4786-4795
- <sup>28</sup> (a) R. M.Kellett, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2373-2377. (b) *ibid* 2378-2382.
- <sup>29</sup> S.Ott, M.Kritikos, B.Ackermann, L.Sun, R.Lomoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1006-1009

- 
- <sup>30</sup> L. L. Efros, H. H. Thorp, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1722-1724
- <sup>31</sup> U. Koelle, S. Ohst, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2689-2694
- <sup>32</sup> J. P. Collman, Y. Ha, P. S. Wagenknecht, M.-A. Lopez, R. Guillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9080-9088.
- <sup>33</sup> F. Gloaguen, J. D. Lawrence, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9476-9477.
- <sup>34</sup> J.-P. Collin, A. Jouaiti, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1986-1990
- <sup>35</sup> I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3982-3983.
- <sup>36</sup> L.-C. Song, Z.-Y. Yang, H.-Z. Bian, Y. Liu, H.-T. Wang, X.-F. Liu, Q.-M. Hu, *Organometallics*, **2005**, 24, 6126-6135.
- <sup>37</sup> A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 1430-1436
- <sup>38</sup> S. Jiang, J. Liu, L. Sun, *Inorg. Chem. Comm.*, **2006**, 290-292
- <sup>39</sup> J.-F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 15-16, 1664-1676.
- <sup>40</sup> C. Tard, X. M. Liu, S. K. Ibrahim, M. Bruschi, L. De Gioia, S. C. Davies, X. Yang, L. S. Wang, G. Sawers, C. J. Pickett, *Nature* **2005**, 433, 610-613.
- <sup>41</sup> J. F. Capon, S. El Hassnaoui, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Organometallics* **2005**, 24, 2020-2022
- <sup>42</sup> J. W. Tye, J. Lee, H. W. Wang, R. Mejia-Rodriguez, J. H. Reibenspies, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5550-5552
- <sup>43</sup> J. I. van der Vlugt, T. B. Rauchfuss, C. M. Whaley, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16012-16013
- <sup>44</sup> A. Perra, E. S. Davies, J. R. Hyde, Q. Wang, J. McMaster, M. Schroder, *Chem. Commun.*, **2006**, 1103-1105.
- <sup>45</sup> S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3218-3220
- <sup>46</sup> H. M. Koepp.; H. Wedt; H. Z. Strehlow, *Elektrochem.* **1960**, 64, 483
- <sup>47</sup> Logiciel gratuit téléchargeable sur le site <http://www.digielch.de>
- Articles scientifiques servant de base à ce logiciel :
- i) M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 543, 23-29
  - ii) M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 571, 289-307
  - iii) M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 571, 171-176
  - iv) M. Rudolph, *J. Comp. Chem.* **2005**, 26, 619-632
  - v) M. Rudolph, *J. Comp. Chem.* **2005**, 26, 633-41
  - vi) M. Rudolph, *J. Comp. Chem.* **2005**, 26, 1193-1204



## **Conclusion:**

Les objectifs initiaux de ces travaux étaient de synthétiser de nouveaux modèles structuraux et fonctionnels du site actif des hydrogénases [NiFe]. L'approche purement biomimétique n'a pas permis d'isoler en quantités suffisantes des complexes stables nickel-fer-carbonyles. Nous nous sommes alors éloignés de cette approche purement structurale en concevant des complexes nickel-ruthénium. Au sein de ces complexes qui possèdent le motif  $\{\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}\}$ , le ruthénium est dans un environnement organométallique et le nickel dans un environnement inorganique soufré qui mime l'environnement du nickel au sein du site actif des hydrogénases [NiFe]. Afin d'établir des comparaisons, nous avons synthétisé cinq nouveaux complexes nickel-ruthénium ainsi que quatre complexes mononucléaires de ruthénium. Ces composés ont été caractérisés aux niveaux spectroscopique, électrochimique et structural. Le complexe  $[\text{NiCl}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]$  possède une réactivité différente de celle des autres composés puisque le nickel peut coordonner différents ligands en position axiale et que cette espèce est paramagnétique.

La comparaison des données spectroscopiques et électrochimiques de tous les complexes synthétisés a permis d'établir une échelle de la richesse électronique globale de ces composés. Elle a été utilisée pour rationaliser leur activité catalytique.

Différents tests d'activités ont été mis en oeuvre. A ce jour, seule la catalyse de réduction des protons a donné des résultats intéressants. Elle a été étudiée par coulométrie et voltampérométrie cyclique. La plupart des complexes étudiés se sont révélés capables de catalyser la réduction des protons même si les surtensions d'activation restent importantes. Il s'agit de la première description d'une activité catalytique pour des modèles des hydrogénases [NiFe]. Les composés possédant le potentiel d'électroréduction des protons les plus hauts sont  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  et  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  avec des valeurs de  $-1,57\text{ V}$  et  $-1,60\text{ V}$  respectivement vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  dans le DMF. Des études de coulométrie ont montré la capacité de ces complexes à catalyser la réduction des protons sur plusieurs heures. Le nombre de cycles catalytiques effectués atteint 79 avec des vitesses de 22 cycles catalytiques par heure. Ces résultats sont comparables voire meilleurs que pour les modèles du site actif des hydrogénases à fer qui sont par ailleurs bien développés. Notre composé le plus actif en réduction des protons est  $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^-$  car il possède une des plus faibles surtensions, effectue le plus grand nombre de cycles catalytiques et est stable dans les conditions d'électrolyse.

La comparaison des paramètres de réduction des protons a permis de mettre en évidence l'importance de la richesse en électrons des composés et plus particulièrement du nickel afin de diminuer la surtension. D'autre part, l'environnement du ruthénium semble important pour la stabilité de l'activité sur plusieurs heures.

Les comparaisons d'activité avec les complexes mononucléaires de nickel et de ruthénium montrent que les deux métaux ont un effet synergique en réduction des protons à la fois en terme de surtension mais aussi de stabilité de la catalyse sur plusieurs heures. Nous avons aussi montré, notamment par la modélisation des voltampérogrammes cycliques de  $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  que l'étape limitante du cycle catalytique est une protonation. Enfin, nous avons illustré l'importance d'une base adjacente au métal permettant une diminution de la surtension.

La synthèse de nouveaux complexes qui tiennent compte des conclusions de ces travaux permettra probablement d'améliorer l'activité en réduction des protons de ce type de modèles. Il sera également intéressant d'étudier l'activité catalytique de ces composés en oxydation électrochimique de l'hydrogène.

## **Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène**

## **A) Contextes économiques et écologiques**

### **1) Limitations des réserves énergétiques**

La consommation annuelle de pétrole est de 3,6 Gtep (milliards de tonnes équivalent pétrole) soit 36% de la consommation mondiale d'énergie.<sup>1</sup> Les réserves exploitables prouvées sont de 140 Gtep. La plupart des réserves les plus facilement exploitables a déjà été épuisée. Si la consommation annuelle reste stable et qu'aucune nouvelle réserve n'est découverte, cela correspond à 60 ans de réserves. Néanmoins, il faut tenir compte de l'augmentation de la consommation due à la croissance notamment des économies des pays en développement (Chine, Inde...) et de l'augmentation des réserves exploitables. Ainsi, au cours des cinquante dernières années les réserves ont augmenté plus vite que la consommation contredisant à plusieurs reprises les prévisions de pénuries.<sup>2</sup> Ainsi, en 1918, A.J. Hazlett prévoyait une pénurie définitive dans la décennie suivante<sup>3</sup>...Certaines analyses prévoient une pénurie de pétrole d'ici 40 ans avec un maximum de production dans 10 ou 20 ans.

Même si ces prévisions sont sujettes à caution, le pétrole et les hydrocarbures en général sont des ressources d'énergie limitées et non renouvelables à l'échelle humaine. Il est plus que probable qu'un jour ils viennent à manquer ou qu'ils soient remplacés par d'autres avant. Le remplacement précoce des hydrocarbures peut également se justifier par leurs inconvénients:

- les réserves mondiales sont très mal réparties sur terre (80% au Moyen-Orient) et ne correspondent pas aux zones consommatrices ce qui pose des problèmes géopolitiques.

- leur utilisation génère une grande quantité de dioxyde de carbone qui est le principal responsable de l'effet de serre.

- Dans les grandes agglomérations, l'émission de polluants (monoxyde de carbone, composés organiques volatils (COV), hydrocarbures aromatiques, oxydes d'azotes (NOx), dioxyde de soufre, ozone, particules toxiques...) augmente significativement certaines maladies. Cela pose des problèmes de santé publique avec l'augmentation des cas d'asthme (+400% entre 1972 et 1992)<sup>4</sup>, d'allergies et probablement de cancers.<sup>5</sup>

### **2) L'effet de serre :**

L'effet de serre est un phénomène naturel découvert par Jean-Baptiste Fourier en 1827. L'atmosphère terrestre contient des gaz à effet de serre (eau, CO<sub>2</sub>, méthane, ozone et oxyde d'azote) qui laissent passer une partie des radiations solaires et en piègent une partie. Sans effet de serre, la température moyenne de la Terre serait de -6°C contre 15°C actuellement. Cet effet peut être beaucoup plus intense et dépend de la quantité de gaz à effet de serre présente dans l'atmosphère:<sup>6</sup> sur Venus, l'effet de serre chauffe la surface à 500°C !

## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène

Le dioxyde de carbone est un puissant gaz à effet de serre. Depuis le début de l'ère industrielle (environ 1750), la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'air piégé dans les glaces antarctiques a augmenté de 30 %. C'est l'augmentation la plus rapide depuis 160000 ans et ce phénomène s'est accéléré depuis cinquante ans. D'après les modèles les plus poussés, si la concentration de CO<sub>2</sub> est doublée, la température moyenne augmentera globalement de 2,5 à 5,5°C mais de façon hétérogène.<sup>7</sup> Ce sont les zones tropicales qui seront le plus affectées alors que paradoxalement ce sont celles qui émettent le moins de gaz à effet de serre. On sait déjà que la température moyenne à la surface de la terre a augmenté de 0,5°C depuis cinquante ans.<sup>8</sup>

Une augmentation rapide de la température peut avoir de nombreuses conséquences dramatiques : modifications climatiques régionales importantes, augmentation du niveau de la mer de 10 à 90 cm d'ici 2100 à cause de la fonte des glaces polaires et de la dilatation des océans, disparition/migration géographique d'écosystèmes, augmentation en intensité et en fréquence des phénomènes météorologiques extrêmes comme les tempêtes, les inondations, les sécheresses, les températures extrêmes (chaudes ou froides).<sup>9</sup>

Or 75% du CO<sub>2</sub> anthropique provient de l'utilisation d'hydrocarbures, environ 20% de la déforestation et le reste d'autres activités industrielles.

### **B) Vers l'utilisation massive des piles à combustibles**

Actuellement, les dérivés du pétrole détiennent le monopole des sources d'énergie pour les transports (excepté le train si l'électricité utilisée ne provient pas de la combustion d'hydrocarbures) avec les moteurs thermiques ou à réaction. Les transports sont responsables de 35% des émissions de CO<sub>2</sub> en France.

A l'heure actuelle, il n'existe pas d'alternative viable à l'utilisation du pétrole dans les transports. On pourrait utiliser des hydrocarbures plus propres comme le Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL), le Gaz Naturel Compressé, des émulsions diesel/eau. Mais cela ne résout pas définitivement le problème des émissions de CO<sub>2</sub> et de la limitation des réserves. L'utilisation des biocarburants serait intéressante mais les surfaces agricoles nécessaires sont très grandes et l'agriculture intensive provoque une pollution des sols. La propulsion électrique semble une des plus prometteuse à moyen terme avec l'utilisation de batteries, de moteurs hybrides thermique/batterie (exemple de la Toyota Prius) ou des piles à combustible, ces dernières fonctionnant grâce à l'hydrogène. L'électricité, les biocarburants et l'hydrogène sont des vecteurs énergétiques. Ils n'existent pas dans la nature et il faut donc les produire en amont. L'énergie emmagasinée dans ces vecteurs peut ensuite être restituée pour être utilisée. Le stockage de l'énergie sous forme électrique n'est pas très performant. Sa conversion en hydrogène permettrait

de stocker l'énergie plus efficacement. Dans les piles à combustible, l'eau est le seul produit de la réaction, elles sont donc un moyen de conversion propre d'énergie (pas d'émissions de polluants...).

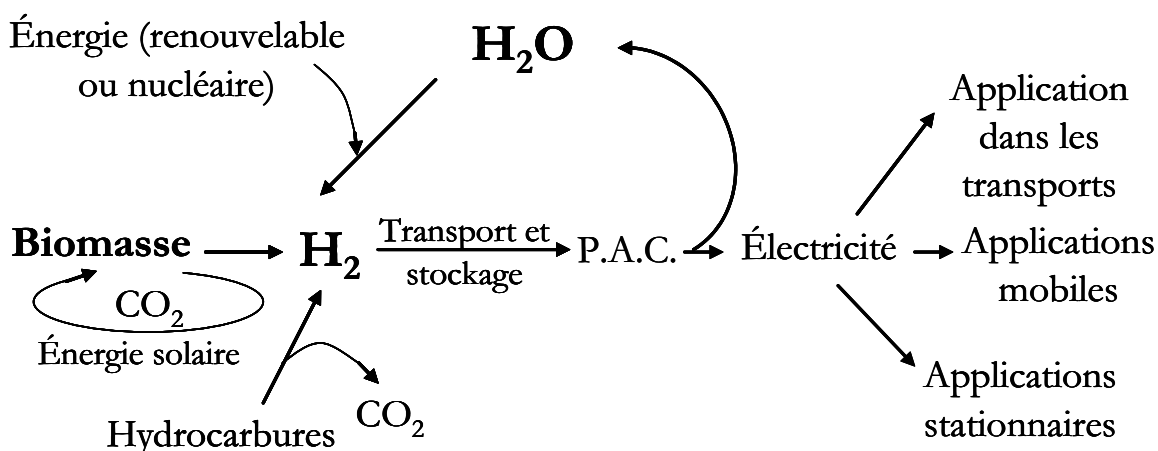


Fig 1 : Cycle d'une économie de l'hydrogène

Actuellement, cinquante millions de tonne d'hydrogène sont produits par an principalement pour l'industrie chimique. L'hydrogène est donc un réactif chimique et un vecteur d'énergie et non une source d'énergie. Les trois grands réservoirs d'hydrogène sont l'eau ( $H_2O$ ), la biomasse (matière organique) et les **hydrocarbures**. Ces trois réservoirs peuvent être utilisés pour produire de l'hydrogène. Pour être un vecteur énergétique propre, l'hydrogène doit cependant être produit par un procédé non polluant ne rejetant pas de dioxyde de carbone (cf la production de l'hydrogène).

Le remplacement des hydrocarbures par l'hydrogène est aujourd'hui possible d'un point de vue technologique mais pas économique. Pour lever cette barrière, et créer une économie de l'hydrogène, plusieurs problèmes<sup>10</sup> doivent être surmontés. Le problème de la production d'hydrogène qui reste coûteuse sera développé dans les chapitres suivants. Son stockage et son transport sont aussi problématiques.

Le stockage dans des installations mobiles (voitures...) est plus difficile que celui des hydrocarbures. L'hydrogène possède une énergie massique spécifique plus importante que tous les combustibles standard : 33500 kWh/t contre 13800 pour le méthane, 12000 pour le pétrole... Par contre, c'est le gaz le moins dense qui existe et donc son énergie volumique spécifique est très faible : 600 kWh/m<sup>3</sup> à 200 bar, 2380 kWh/m<sup>3</sup> liquide, contre 2000 kWh/m<sup>3</sup> à 200 bar, 5800 kWh/m<sup>3</sup> liquide pour le méthane et 9500 kWh/m<sup>3</sup> pour le pétrole. Le problème est donc de stocker l'hydrogène dans un volume le plus petit possible. Le liquéfier est très coûteux car sa température de fusion est de 20 K. Il peut être comprimé, couramment jusqu'à 700 bars

## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène

mais il fragilise les matériaux à cause de son caractère réducteur et sa faible taille. Une autre alternative utilise des métaux, des nanotubes... capables d'absorber et désorber facilement l'hydrogène. Ironiquement pour ces hydrures ce n'est plus le volume énergétique spécifique mais la masse énergétique spécifique qui devient trop élevée.<sup>11</sup>

Un autre problème réside dans le transport de l'hydrogène : l'utilisation de pipeline est 50% plus coûteuse que pour le méthane et l'énergie transportée est trois fois moindre. Cependant, de tels réseaux existent déjà pour l'industrie chimique en France, en Belgique et en Allemagne totalisant plus de 1000 km.

### 1) L'hydrogène :

L'hydrogène est le plus petit des éléments. Sa forme moléculaire stable la plus simple est le dihydrogène qui est gazeux à température et pression ambiante ( $T_{eb}=20.3\text{ K}$  à  $P_{atm}$ ). C'est à partir de l'hydrogène que tous les autres éléments de l'univers ont été synthétisés par fusion nucléaire. L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur Terre et dans l'univers. En effet, sur Terre, il rentre dans la composition de l'eau et de la biomasse. Cependant la molécule de dihydrogène y est extrêmement rare ( $5 \times 10^{-5}\%$  dans l'atmosphère).

Cette molécule a été isolée pour la première fois par Henry Cavendish en faisant réagir de l'acide sulfurique (vitriol) avec du fer métallique en 1731. Il a aussi remarqué que ce gaz brûle dans l'air en formant de l'eau. Antoine-Laurent de Lavoisier, en effectuant la synthèse de l'eau par cette méthode nomme ce gaz « hydrogène », nom signifiant « qui produit de l'eau » en grec.<sup>12</sup> En 1804, Louis Joseph Gay Lussac et Alexander von Humboldt démontrent que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux d'hydrogène. Les applications du dihydrogène sont relativement précoces : en 1783 le français Charles fait voler un ballon gonflé à l'hydrogène. Ce principe sera ensuite repris avec les dirigeables jusqu'à la catastrophe du zeppelin Hindenburg en 1937.

La gazéification du bois présentée par Philippe Lebon en 1803 sera utilisée pour l'éclairage au gaz tout au long du XIX<sup>ème</sup> siècle. Le gaz de ville était produit dans les fameuses « usines à gaz ». L'élément combustible de ce gaz est le dihydrogène présent à 40-60%. Les autres éléments sont les mono- et dioxyde de carbone et le méthane. La synthèse de l'ammoniac réalisée par Fritz Haber et Carl Bosch a introduit son utilisation par l'industrie chimique qui est maintenant la première consommatrice de dihydrogène. Il est utilisé dans la synthèse de l'ammoniac, du méthanol, la synthèse oxo, le raffinage du pétrole (hydrodésulfuration, hydrogénation d'hydrocarbures insaturés...), l'hydrogénation d'huiles alimentaire, la fabrication de l'acier et de verres ...



## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène

L'industrie spatiale l'utilise comme combustible pour la propulsion des fusées sous forme d'hydrogène liquide.

Ainsi, si l'utilisation de l'hydrogène était quotidienne au début du XX<sup>ème</sup> siècle avec le gaz de ville et pour certains les dirigeables, elle est maintenant devenu un domaine de spécialistes (propulsion spatiale et industrie chimique). L'utilisation des piles à combustible redémocratisera peut-être son utilisation.

### 2) La production d'hydrogène

Actuellement, 95% des cinquante millions de tonnes d'hydrogène produites provient du vaporéformage d'hydrocarbures, principalement de méthane. La formation d'hydrogène comme produit secondaire de l'industrie chimique au cours de la production d'éthylène et de chlore notamment est la deuxième source d'hydrogène. Il est souvent réutilisé sur place. Enfin l'électrolyse de l'eau représente moins de 1% de la production mondiale.

#### a) Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles

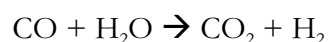
Deux procédés assez voisins coexistent. Il s'agit du vaporéformage et de l'oxydation partielle d'hydrocarbures :

Le vaporéformage d'hydrocarbures consiste à produire de l'hydrogène à partir d'un mélange eau/hydrocarbure, généralement le méthane, via le gaz de synthèse  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Cette réaction s'effectue en deux étapes à 840-950 °C, sous 20 à 30 bars en présence d'un catalyseur au nickel.<sup>13</sup>

Le bilan global est :  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

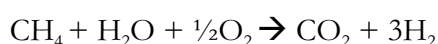
via les deux réactions :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  (gaz de synthèse)



L'hydrogène provient à la fois du méthane et de l'eau. Quatre moles d'hydrogène sont produites pour une mole de dioxyde de carbone. La dernière étape est plus connue sous le nom de synthèse du gaz à l'eau.

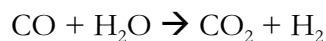
L'autre grand procédé est l'oxydation partielle d'hydrocarbures. A la différence du procédé précédant, la réaction entre l'eau et l'hydrocarbure se fait en présence d'oxygène, sans catalyseur, à 1000-1200°C et sous 20-90 bars. Il est généralement utilisé pour des produits plus lourds que le méthane (et donc moins riche en hydrogène) voire avec du charbon.

Le bilan global de la réaction dans le cas simple du méthane est :



via les deux réactions :  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$  (gaz de synthèse)

## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène



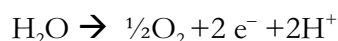
Ces procédés sont les moins onéreux. Néanmoins l'hydrogène produit reste 3 fois plus cher que le méthane. C'est pourquoi il est surtout utilisé comme réactif chimique et non comme vecteur énergétique. Actuellement, une grande partie de ce dioxyde de carbone est réutilisé pour la synthèse de composés organiques comme l'urée. A plus grande échelle et à plus long terme, ces procédés ne sont pas envisageables pour produire de l'hydrogène : ils utilisent une ressource limitée et non renouvelable (les hydrocarbures) et produisent du dioxyde de carbone en trop grande quantité pour être réutilisé comme réactif.

### **b) Production d'hydrogène à partir de l'eau : l'électrolyse<sup>14</sup>**

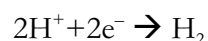
C'est le deuxième grand procédé de fabrication de l'hydrogène. Cette filière représente pourtant moins de 1% de la production mondiale. Le principe est très simple : dans une cellule électrochimique composée de deux compartiments contenant chacun une électrode, l'application d'un potentiel électrique permet de décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène :



En solution acide, à l'anode, on a la réaction :



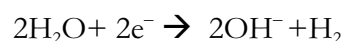
à la cathode, on a la réaction :



En solution basique, à l'anode, on a la réaction :



et à la cathode, on a la réaction :



A cause des problèmes de corrosion des électrodes en milieux acides, l'électrolyse s'effectue en milieu basique. Les cathodes sont généralement constituées d'acier recouvert par un alliage à base de nickel (nickel-soufre, nickel-zinc, molybdates de nickel...). Il est intéressant de noter l'utilisation des éléments nickel-soufre que l'on retrouve dans le site actif des hydrogénases [NiFe]...

La surtension d'activation imposée est grande et le prix de l'hydrogène produit dépend largement du prix de l'électricité. L'hydrogène produit par ce moyen est trois fois plus cher que celui produit par vaporéformage. Ce procédé est utilisé quand l'hydrogène doit être très pur (bouteilles d'hydrogène comprimé, hydrogène liquide des fusées Ariane) ou pour stocker un excédent d'électricité produit par un barrage isolé (Assouan en Egypte). La viabilité de ce procédé

en terme de développement durable repose sur l'utilisation d'électricité produite sans rejet de gaz à effet de serre.

### c) Autres procédés:

D'autres procédés sont actuellement étudiés pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau mais en sont encore au stade de la recherche.

#### i. La voie thermonucléaire

La chaleur dégagée par les réacteurs nucléaires peut être directement utilisée pour entretenir des cycles thermochimiques produisant de l'hydrogène. Les deux projets les plus avancés utilisent des oxydes et des halogénures de fer et de calcium (filière MPFR) ou bien les acides sulfuriques et « iodiques » (filière HTGR).<sup>15</sup>

#### ii. La photoproduction d'hydrogène :

L'énergie nécessaire à la dissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène peut être fournie par l'énergie solaire. L'intérêt de cette approche est évidemment la gratuité de l'énergie. La photoélectrolyse peut se faire dans une cellule composée de deux compartiments reliés par des électrodes. Contrairement à l'électrolyse de l'eau, les électrodes ne sont reliées que pour fermer le circuit électrique car l'énergie provient de la lumière. L'irradiation du milieu excite un semi-conducteur ou une molécule photosensible. L'énergie de cet état excité est alors transférée aux catalyseurs qui produisent dans un compartiment de l'hydrogène et dans l'autre de l'oxygène.<sup>16</sup> Les catalyseurs sont généralement des métaux nobles.

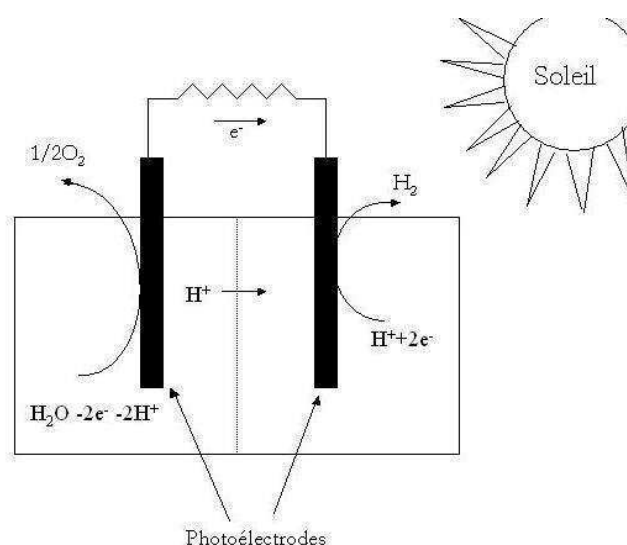


Fig 2 : Principe de la photoproduction d'hydrogène

## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène

L'utilisation de la photosynthèse des micro-algues ou des bactéries peut aussi permettre de produire de l'énergie. Cette approche est appelée la biophotoproduction.<sup>17</sup> Des microorganismes possédant des hydrogénases peuvent produire de l'hydrogène à partir d'eau et d'énergie solaire sous certaines conditions. Plusieurs limitations sont inhérentes à ce système, notamment leur stabilité et leur productivité. Des recherches en génie biologique sont encore nécessaires.

### iii. A partir de la biomasse :

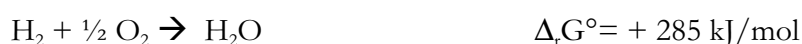
Une autre application de la biomasse est la gazéification de végétaux (bois, paille...) qui permet d'obtenir le gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) qui est ensuite transformé en un mélange  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Du dioxyde de carbone est produit par ce procédé mais cela correspond à ce qu'absorbent les plantes au cours de leur croissance. Il n'y a donc pas augmentation de la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, à condition que les quantités de végétaux gazéifiés soient rigoureusement replantées. En effet, la seconde cause de l'augmentation du taux de  $\text{CO}_2$  dans l'air est la déforestation.

## 3) Les piles a combustibles

### a) Fonctionnement

C'est William R. Grove qui découvre le principe de la pile à combustible en 1839. Cependant il faudra attendre 1960 pour qu'elles connaissent une première application grâce à General Electrics qui a mis au point pour la NASA des piles à combustible destinées à alimenter en électricité les véhicules spatiaux Apollo et Gemini.

Le principe de fonctionnement est très simple : l'énergie libérée par la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène pour former de l'eau est convertie en un courant électrique :

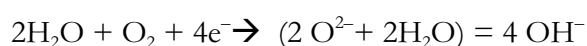


Cette réaction a lieu dans une enceinte possédant deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par une membrane échangeuse d'ions ou un électrolyte solide. Selon la nature de ces derniers, les réactions ne sont pas les mêmes. Dans le cas des piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), on a les réactions suivantes :

A l'anode, l'hydrogène est oxydé en protons au contact du platine de l'anode libérant deux électrons :

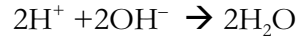


A la cathode, l'oxygène est réduit en hydroxyde, consommant quatre électrons :



Cette espèce se combine alors aux protons pour former de l'eau.

## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène



Il y a bien eu une circulation d'électrons donc génération d'un courant électrique. La réaction de la pile à combustible est donc l'inverse de la réaction d'électrolyse de l'eau.

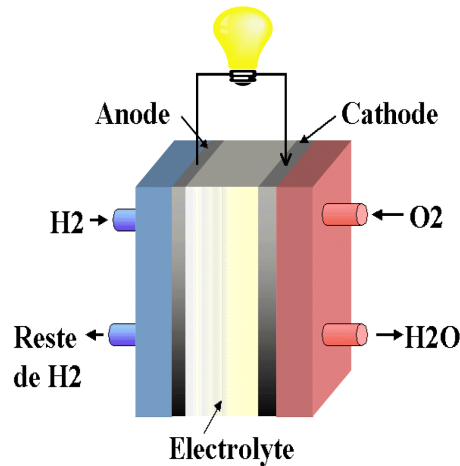


Fig 3 : Schéma d'une pile à combustible PEMFC

Il existe différents types de piles à combustible, selon la nature de l'électrolyte, du caractère anionique ou cationique de la membrane échangeuse d'ions, de la nature de la source de protons (généralement l'hydrogène mais on peut aussi utiliser le méthanol ce qui génère dans ce cas du CO<sub>2</sub>). Elles possèdent des températures de fonctionnement très différentes (de 70°C à 1000°C). Leurs rendements bruts sont de l'ordre de 50 % (contre 30 à 45% pour les moteurs thermiques). Ils peuvent atteindre 80% dans le cas des piles SOFC dans lesquelles la chaleur dégagée (800°C) peut être utilisée par un moteur thermique. La puissance délivrée peut varier de 1kW à 10 MW pour les plus puissantes. A titre de comparaison, un réacteur nucléaire produit en moyenne 900 MW.

Les trois piles les plus avancées technologiquement sont les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et les PEMFC. Ces dernières connaissent actuellement le plus grand développement.

## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène

Types de piles	Anode	Electrolyte	Cathode	Température de fonctionnement	Electrolyte	Puissance
AFC <sup>a</sup>	$\text{H}_2 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O} \leftarrow$	$\text{OH}^- \leftarrow$	$\text{O}_2 \leftarrow$	60-90°C	Potasse (liquide)	1-100kW
PEMFC <sup>b</sup>	$\text{H}_2 \rightarrow$	$\text{H}^+ \rightarrow$	$\text{O}_2 \leftarrow$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	60-90°C	Polymère (solide)	1W-1MW
DMFC <sup>c</sup>	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ $\text{CO}_2 \leftarrow$	$\text{H}^+ \rightarrow$	$\frac{3}{2} \text{O}_2 \leftarrow$ $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	60-90°C	Polymère (solide)	1W-1MW
PAFC <sup>d</sup>	$\text{H}_2 \rightarrow$	$\text{H}^+ \rightarrow$	$\text{O}_2 \leftarrow$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	180-220°C	Acide phosphorique (liquide)	200kW-10MW
MCFC <sup>e</sup>	$\text{CO}, \text{H}_2 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 \leftarrow$	$\text{CO}_3^{2-} \leftarrow$	$\text{O}_2, \text{CO}_2 \leftarrow$	550-650°C	Sels fondus (liquide)	500kW-10MW
SOFC <sup>f</sup>	$\text{CO}, \text{H}_2 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 \leftarrow$	$\text{O}^{2-} \leftarrow$	$\text{O}_2 \leftarrow$	800-1000°C	Céramique (solide)	1kW-10MW

Fig 4: Principe de fonctionnement et utilisation des piles à combustible

### b) Les applications :

Les applications dépendent de la nature la pile. Elles sont divisées en trois grandes catégories :

-Les applications portables : les piles à combustible vont probablement remplacer dans un avenir très proche les batteries des téléphones et des ordinateurs portable. En effet, pour un volume égale, les piles à combustible possèdent une autonomie trois à cinq fois plus grande que les batteries qui ont atteint leur limite d'autonomie. La demande est si forte que le problème du coût est secondaire.

<sup>a</sup> ) Alkaline Fuel Cell, b) Proton Exchange Membrane Fuel Cell, c) Direct Methanol Fuel Cell, d) Phosphoric Acid Fuel Cell, e) Melt Carbonate Fuel Cell, f) Solid Oxid Fuel Cell

## Annexe 1 : De l'effet de serre à une économie de l'hydrogène

Avantages des piles à combustible	Désavantages des piles à combustible
Efficacités de la conversion énergétique (de 50 à 80%), Conversions énergétiques propres Faible maintenance Silencieuses Extrêmement fiables Densités énergétiques massiques élevées	Coûteuses (installation et utilisation) Faibles disponibilités commerciales Faibles durées de vie (jusqu'à 50000 heures $\approx$ 6 ans) Faibles densités énergétiques volumiques

Tableau 1: Avantages et inconvénients des piles à combustible

-Pour les applications transport, de nombreux acteurs ont atteint des puissances volumétriques satisfaisantes. Des prototypes de voitures et de bus sont opérationnels mais à l'heure actuelle les coûts sont trop élevés. Les applications potentielles sont nombreuses : camions, bus, voitures, bateaux, sous-marins...

Cette dernière application est opérationnelle depuis 2002 puisque des sous-marins allemands, portugais, américains en sont déjà équipés.

-Enfin les applications stationnaires sont aussi très prometteuses pour remplacer les groupes électrogènes, sécuriser l'alimentation électrique...Des piles de types PAFC sont utilisées dans les centres de traitement informatique de banques, d'hôpitaux, à la station de police de Central Parc car elles sont silencieuses, non polluantes, et surtout extrêmement fiables puisqu'elles peuvent atteindre une indisponibilité de 2 secondes par an !

**C) Conclusion:**

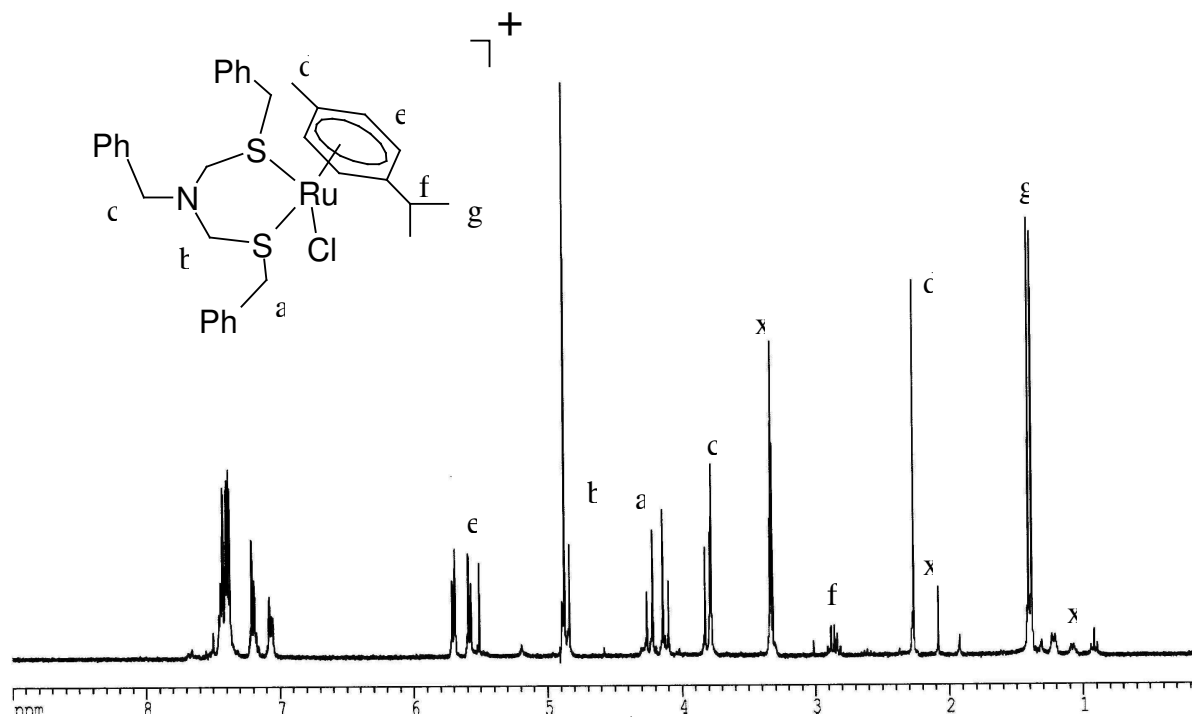
La prise de conscience de la raréfaction future du pétrole et des nuisances environnementales que son utilisation génère, principalement le réchauffement de la Terre posent le problème de son remplacement. L'hydrogène utilisable dans les piles à combustibles permettra peut être de passer d'une économie basée sur les ressources fossiles à une économie de développement durable ayant pour fondement la plus petite molécule existante  $H_2$ . Les piles à combustibles sont techniquement au point mais leurs coûts d'installation et d'utilisation sont élevés. Les coûts d'installation sont majoritairement dus aux électrodes car elles sont le plus souvent en platine, et de la membrane séparant les compartiments comme le Nafion ou de l'électrolyte support selon le type de pile à combustible. Les coûts d'utilisation sont directement liés au coût de l'hydrogène, qui provient du coût de sa production, son transport et de son stockage. L'utilisation des piles à combustibles est actuellement limitée à des applications pour lesquelles le coût n'est pas important au regard des autres avantages qui sont principalement le gain d'autonomie des batteries, le silence, le faible impact environnemental et la fiabilité. L'hydrogène est aussi utilisé pour des applications où il est irremplaçable en tant que réactif chimique ou carburant spatial.



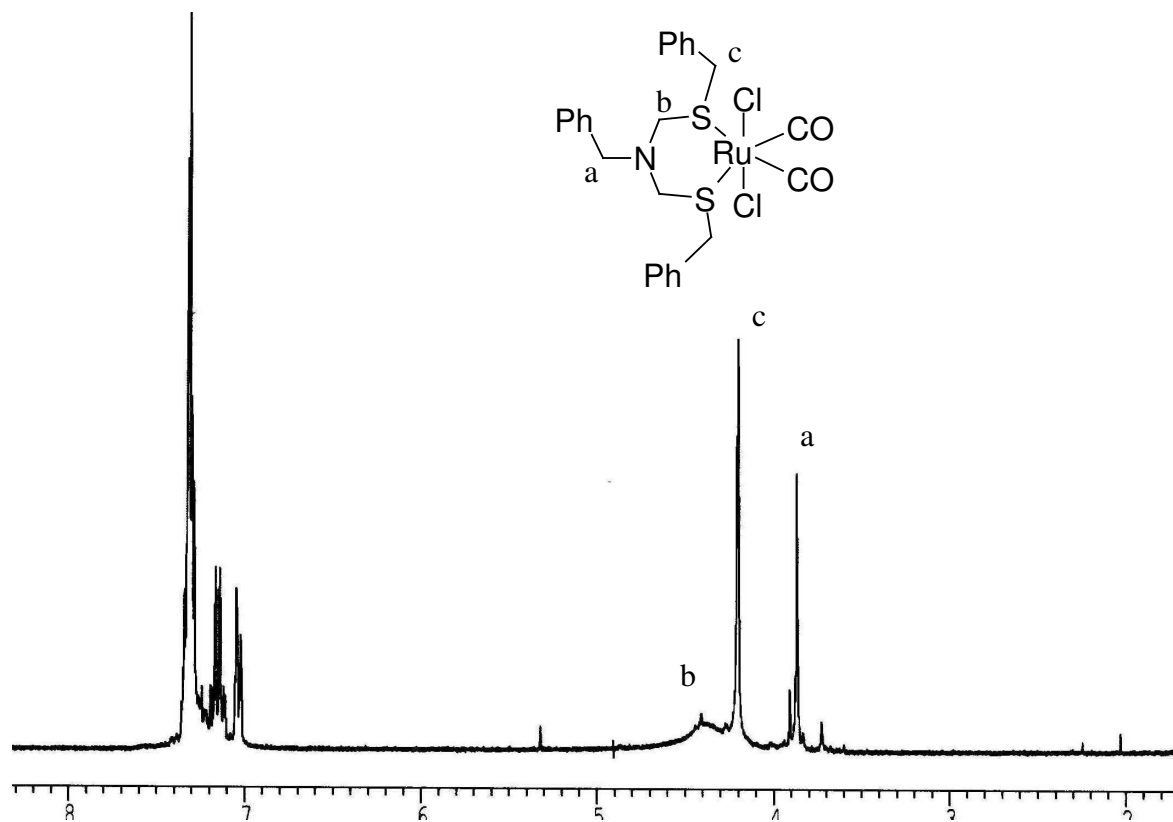
## Bibliographie

- <sup>1</sup> Mémento de l'hydrogène, [http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche\\_110.pdf](http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_110.pdf) Situation mondiale de l'énergie, (en ligne, consulté le 23/03/2006),
- <sup>2</sup> David Deming : conférence présentée au second Wallace E. Pratt Conference, 12-16 Janvier 2000, San Diego, CA, USA, (consulté en ligne le 23/03/2006) [geology.ou.edu/library/aapg\\_oil.pdf](http://geology.ou.edu/library/aapg_oil.pdf)
- <sup>3</sup> Fanning, L.M. 1950, A case history of oil shortage, in Our Oil Resources (second Edition), p306-406, ed. Mc Graw-Hill, New York
- <sup>4</sup> Anonyme, [http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/memH2\\_fiche\\_01.pdf](http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/memH2_fiche_01.pdf) Mémento de l'hydrogène, Présentation générale, (consulté en ligne le 23/03/2006)
- <sup>5</sup> M.Z.Jacobsen, W.G.Collela, D.M. Golden, *Science*, **2005**, 308, 1901-1905
- <sup>6</sup> J.Houghton, *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 1343-1403
- <sup>7</sup> P.M.Cox, R.A.Betts, C.D.Jones, S.A. Spall et I.J.Totterdell, *Nature*, **2000**, 408, 184-187.
- <sup>8</sup> Q. Fu, C.M.Johanson, *J.Clim.*, **2004**, 17, 4636-4640
- <sup>9</sup> Rapport de synthèse 2001 du GIEC sur le changement climatique, <http://www.ipcc.ch/pub/un/syrfrench/spm.pdf>, consulté en ligne le 30/05/06
- <sup>10</sup> M. Winter et R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4245-4270
- <sup>11</sup> W Grochala, P. P. Edwards, *Chem.Rev.* **2004**, 104, 1283-1315
- <sup>12</sup> Mémento de l'hydrogène, Historique de l'hydrogène, [http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche\\_2\\_1\\_historique.pdf](http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_2_1_historique.pdf), (en ligne, consulté le 23/03/2006) et références citées
- <sup>13</sup> J.-P. Jonchère et C. Baudouin, *L'actualité chimique*, **2001**, 248, 20-25, ,
- <sup>14</sup> i) A.Damien, Technique de l'ingénieur (en ligne, consulté le 23/03/2006) ; J 6367-1 à J 6367-5; <http://www.techniques-ingenieur.fr/>  
ii) Anonyme; Mémento de l'hydrogène ; Production d'hydrogène par électrolyte de l'eau (consulté en ligne le 23/03/2006); source: Total [http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche\\_3\\_2\\_1.pdf](http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_3_2_1.pdf) révision du 30/10/04;
- <sup>15</sup> T. Alleau, *L'actualité chimique*, **2001**, 248, 26-28,
- <sup>16</sup> N.S.Lewis, *Nature*, **2001**, 414, 589-590
- <sup>17</sup> Y.Asada, J.Miyake, *J.Bioscience.Bioeng.*, **1999**, 88, 1-6

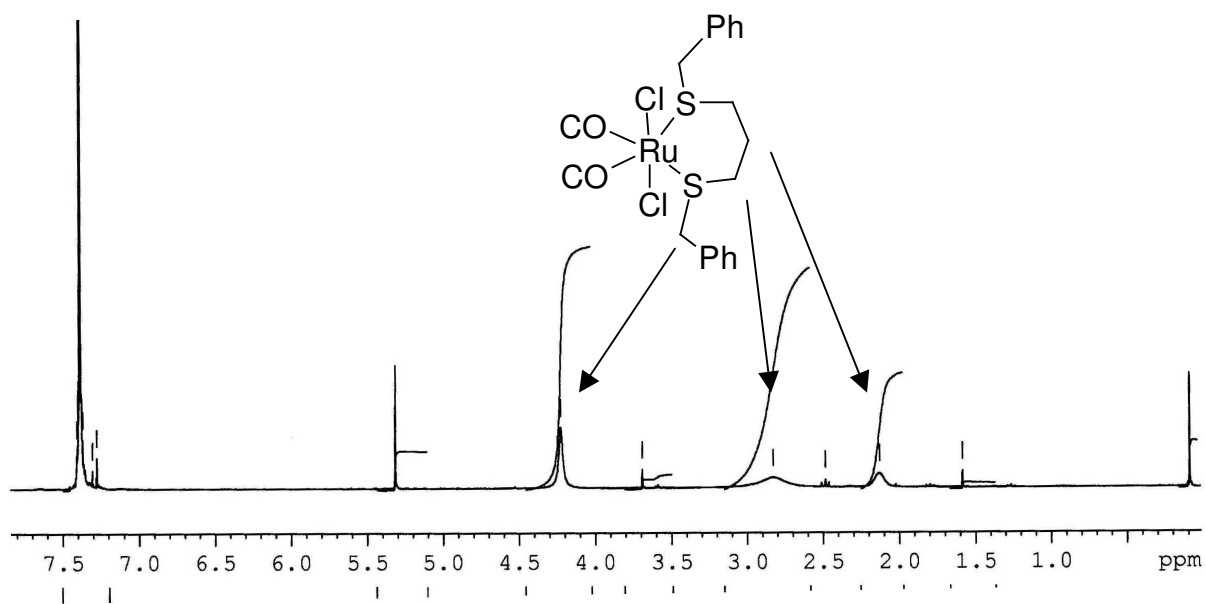
**Annexe 2: Spectres RMN  $^1\text{H}$  et données  
cristallographiques**



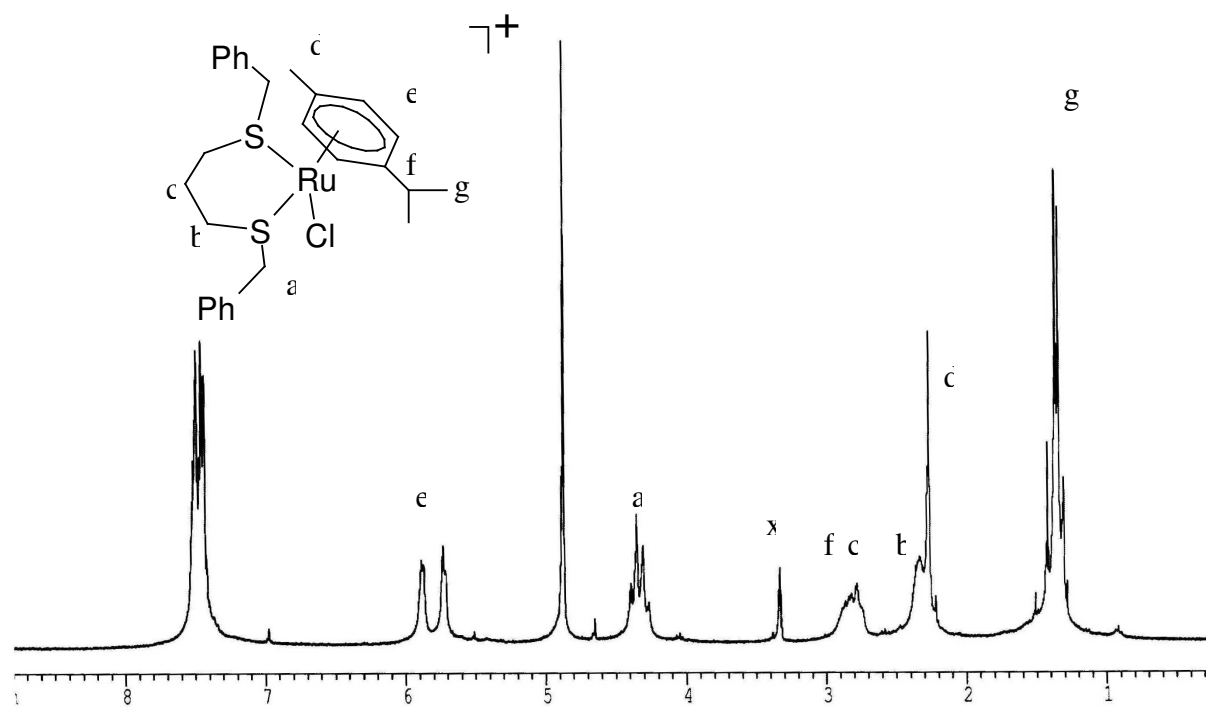
**Fig. 1 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{MeOD-d}_4$ ) du complexe  $[\text{«NS}_2\text{» Ru}(p\text{-cymène)Cl}]\text{Cl}$



**Fig. 2 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du complexe  $[\text{«NS}_2\text{» Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$



**Fig. 3 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$



**Fig. 4 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{MeOD-d}^4$ ) du complexe  $[\text{C}_3\text{S}_2]\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}_2$

Composé	[Ni(xbsms)Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], 2CHCl <sub>3</sub>	[Ni(xbsms)Ru( <i>p</i> - cymène)Cl][BF <sub>4</sub> ]	[Ni(xbsms)Ru(CO) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ], 2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formule	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> NiRuS <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> NiRuS <sub>4</sub> ClBF <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub> NiO <sub>3</sub> RuS <sub>4</sub>
Masse moléculaire	870,03	760,84	829,15
Couleur	Rouge	Rouge	Rouge
Taille du cristal	0,40 x 0,20 x 0,06 mm	0,30 x 0,10 x 0,05 mm	0,20 x 0,10 x 0,10 mm
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	P2 (1)/n	P2 (1)/n
<i>a</i> /Å	9,9601 (14)	13,823 (4)	15,285(3)
<i>b</i> /Å	13,2299 (19)	11,843 (3)	9,3341(19)
<i>c</i> /Å	14,539 (2)	18,598 (5)	23,200(5)
<i>a</i> /°	63,458 (2)	90	90,00
<i>β</i> /°	88,157 (3)	97,029 (6)	102,27(3)
<i>γ</i> /°	73,629 (3)	90	90,00
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1634,6 (4)	3021,7 (14)	3234,3(11)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> /mg m <sup>-3</sup>	1,768	1,672	1,826
<i>μ</i> /cm <sup>-1</sup>	19,67	15,29	18,26
Reflexions mesurées	7410	8075	9597
Reflexions uniques (R <sub>int</sub> )	4662 (R <sub>int</sub> =0,0162)	4189 (R <sub>int</sub> =0,0251)	6225 (R <sub>int</sub> =0,0159)
reflexions observées / <i>I</i> >2σ ( <i>I</i> )	3991	3596	5380
Paramètres affinés	486	514	439
Indices R (toutes les données)	R1 =0,0403, wR2 =0,0866	R1 = 0, 0592, wR2 =0,1471	R1 = 0,0513, wR2 = 0,0939
Indices R finaux (reflexions observées)	R1 =0,0319, wR2 =0,0818	R1 = 0, 0524, wR2 =0,1398	R1 = 0,0426, wR2 = 0,0911
Qualité de l'affinement S	1,054	1,032	1,186
Δ <i>p</i> (max/min)/e Å <sup>-3</sup>	0,735 et -0,468	1,993 et -1,711	0,534 et -0,632

Composé	["C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> "Ru( <i>p</i> -cymène)Cl]Cl
Formule	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>6</sub> RuS <sub>2</sub>
Masse moléculaire	763,48
Couleur	Orange
Taille du cristal	0,50 x 0,20 x 0,20 mm
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
<i>a</i> /Å	13,900(6)
<i>b</i> /Å	14,225(6)
<i>c</i> /Å	17,531(7)
<i>a</i> /°	96,280(8)
<i>β</i> /°	92,949(7)
<i>γ</i> /°	98,191(8)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3402(2)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> /mg m <sup>-3</sup>	1,490
<i>μ</i> /cm <sup>-1</sup>	10,73
Reflexions mesurées	21319
Reflexions uniques (R <sub>int</sub> )	21319 (R <sub>int</sub> =0,0127)
reflexions observées / <i>I</i> >2σ ( <i>I</i> )	13084

Paramètres affinés	917
Indices R (toutes les données)	R1 =0,0463, wR2 =0,1006
Indices R finaux (reflections observées)	R1 =0,0584, wR2 =0,1057
Qualité de l'affinement S	1,041
$\Delta\rho$ (max/min)/e Å <sup>-3</sup>	1,092 et -1,082

Tableau 5 : Paramètres cristallographiques de la résolution des structures des complexes caractérisés par diffraction des rayons X. Les déviations standards sont données entre parenthèses.

**[Ni(xbsms)Ru(*p*-cymène)Cl][BF<sub>4</sub>]**

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> B Cl F <sub>4</sub> Ni Ru S <sub>4</sub>
Formula weight	760.84
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 13.823(4) Å    alpha = 90 deg. b = 11.843(3) Å    beta = 97.029(6) deg. c = 18.598(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume, Z	3021.7(14) Å <sup>3</sup> , 4
Density (calculated)	1.672 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.529 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1552
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.74 to 23.31 deg.
Limiting indices	-8<=h<=15, -11<=k<=13, -17<=l<=20
Reflections collected	8075
Independent reflections	4189 [R(int) = 0.0251]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4189 / 0 / 514
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1398
R indices (all data)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1471
Largest diff. peak and hole	1.993 and -1.711 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	Occ	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru	1	0.88751(3)	0.50695(3)	0.16964(2)	0.0192(2)
Ni	1	0.71914(4)	0.60505(5)	0.26354(3)	0.0189(2)
Cl	1	0.79723(9)	0.36197(11)	0.22170(7)	0.0264(3)
S(1)	1	0.74360(9)	0.62215(11)	0.15104(7)	0.0214(3)
S(2)	1	0.56038(9)	0.57854(11)	0.23368(7)	0.0225(3)
S(3)	1	0.71562(9)	0.57322(11)	0.38034(7)	0.0222(3)
S(4)	1	0.87792(9)	0.62025(11)	0.27690(7)	0.0203(3)
C(1)	1	0.6372(4)	0.5484(5)	0.1054(3)	0.0249(12)
C(2)	1	0.5459(4)	0.5943(4)	0.1329(3)	0.0244(12)
C(3)	1	0.5331(5)	0.7210(6)	0.1199(4)	0.0340(14)
C(4)	1	0.4554(4)	0.5313(6)	0.0979(4)	0.0362(15)
C(5)	1	0.5447(4)	0.4265(5)	0.2495(3)	0.0277(13)
C(6)	1	0.5157(4)	0.4084(4)	0.3227(3)	0.0266(13)
C(7)	1	0.4166(4)	0.3959(5)	0.3297(4)	0.0354(15)
C(8)	1	0.3859(5)	0.3771(5)	0.3971(4)	0.0410(17)
C(9)	1	0.4511(5)	0.3693(5)	0.4577(4)	0.0369(16)
C(10)	1	0.5504(5)	0.3834(5)	0.4532(4)	0.0316(14)
C(11)	1	0.5835(4)	0.4024(4)	0.3861(3)	0.0258(13)
C(12)	1	0.6909(4)	0.4196(5)	0.3841(4)	0.0267(13)
C(13)	1	0.8468(4)	0.5877(4)	0.4185(3)	0.0248(12)
C(14)	1	0.8608(5)	0.7140(6)	0.4314(4)	0.0322(14)
C(15)	1	0.8674(5)	0.5233(7)	0.4897(4)	0.0359(16)
C(16)	1	0.9082(4)	0.5443(5)	0.3626(3)	0.0235(12)
C(21)	1	0.9039(4)	0.4599(5)	0.0558(3)	0.0328(14)
C(22)	1	0.9492(5)	0.3792(6)	0.1033(4)	0.0346(15)
C(23)	1	1.0199(4)	0.4049(5)	0.1619(3)	0.0316(14)
C(24)	1	1.0492(4)	0.5180(5)	0.1771(3)	0.0249(13)
C(25)	1	1.0025(4)	0.6027(5)	0.1292(3)	0.0282(13)
C(26)	1	0.9327(4)	0.5747(5)	0.0714(3)	0.0273(13)
C(27)	1	0.8261(4)	0.4308(7)	-0.0047(3)	0.0493(19)
C(28)	1	1.1224(4)	0.5524(6)	0.2394(4)	0.0336(14)
C(29)	1	1.2182(5)	0.5876(7)	0.2101(4)	0.0485(18)
C(30)	1	1.1424(5)	0.4611(8)	0.2963(4)	0.0458(17)
B	1	0.1968(6)	0.7567(6)	0.4097(5)	0.044(2)
F(1)	1	0.2530(4)	0.6629(5)	0.4105(3)	0.0950(17)
F(2)	0.26(2)	0.168(4)	0.786(3)	0.3450(18)	0.15(3)
F(3)	0.74(2)	0.2024(14)	0.8267(13)	0.3550(9)	0.121(6)

F(4)	0.26(2)	0.280(6)	0.813(6)	0.418(4)	0.31(5)
F(5)	0.74(2)	0.2225(11)	0.8163(14)	0.4695(7)	0.135(7)
F(6)	0.26(2)	0.142(4)	0.773(4)	0.4624(19)	0.14(2)
F(7)	0.74(2)	0.1044(6)	0.7198(9)	0.4030(11)	0.130(7)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for struc.

Ru-Ni	3.288
Ru-C(26)	2.157(6)
Ru-C(25)	2.161(5)
Ru-C(22)	2.190(6)
Ru-C(23)	2.213(6)
Ru-C(21)	2.227(6)
Ru-C(24)	2.227(5)
Ru-Cl	2.3955(14)
Ru-S(1)	2.4020(14)
Ru-S(4)	2.4210(14)
Ni-S(1)	2.1692(15)
Ni-S(4)	2.1858(14)
Ni-S(3)	2.2112(16)
Ni-S(2)	2.2192(15)
S(1)-C(1)	1.828(5)
S(2)-C(5)	1.841(6)
S(2)-C(2)	1.870(5)
S(3)-C(12)	1.854(6)
S(3)-C(13)	1.872(5)
S(4)-C(16)	1.833(5)
C(1)-C(2)	1.520(8)
C(2)-C(3)	1.528(8)
C(2)-C(4)	1.532(8)
C(5)-C(6)	1.481(9)
C(6)-C(7)	1.400(8)
C(6)-C(11)	1.414(8)
C(7)-C(8)	1.389(10)
C(8)-C(9)	1.357(10)
C(9)-C(10)	1.395(9)
C(10)-C(11)	1.399(9)
C(11)-C(12)	1.504(8)
C(13)-C(16)	1.511(8)
C(13)-C(15)	1.524(9)
C(13)-C(14)	1.524(8)
C(21)-C(22)	1.397(9)
C(21)-C(26)	1.436(9)
C(21)-C(27)	1.499(9)



C(22)-C(23)	1.406(9)
C(23)-C(24)	1.417(8)
C(24)-C(25)	1.442(8)
C(24)-C(28)	1.498(9)
C(25)-C(26)	1.394(8)
C(28)-C(30)	1.515(10)
C(28)-C(29)	1.549(8)
B-F(2)	1.27(3)
B-F(3)	1.322(14)
B-F(4)	1.32(5)
B-F(6)	1.33(3)
B-F(5)	1.327(12)
B-F(7)	1.341(12)
B-F(1)	1.355(9)
F(2)-F(3)	0.69(5)
F(2)-F(7)	1.67(6)
F(3)-F(4)	1.49(6)
F(4)-F(5)	1.31(9)
F(5)-F(6)	1.22(6)
F(6)-F(7)	1.32(5)
C(26)-Ru-C(25)	37.7(2)
C(26)-Ru-C(22)	66.8(2)
C(25)-Ru-C(22)	79.2(2)
C(26)-Ru-C(23)	79.7(2)
C(25)-Ru-C(23)	67.3(2)
C(22)-Ru-C(23)	37.2(2)
C(26)-Ru-C(21)	38.2(2)
C(25)-Ru-C(21)	68.7(2)
C(22)-Ru-C(21)	36.9(2)
C(23)-Ru-C(21)	67.7(2)
C(26)-Ru-C(24)	68.8(2)
C(25)-Ru-C(24)	38.3(2)
C(22)-Ru-C(24)	67.6(2)
C(23)-Ru-C(24)	37.2(2)
C(21)-Ru-C(24)	81.7(2)
C(26)-Ru-Cl	145.91(17)
C(25)-Ru-Cl	163.44(15)
C(22)-Ru-Cl	89.44(19)
C(23)-Ru-Cl	96.36(17)
C(21)-Ru-Cl	108.85(16)
C(24)-Ru-Cl	125.84(15)
C(26)-Ru-S(1)	89.28(16)
C(25)-Ru-S(1)	106.43(15)

C(22)-Ru-S(1)	133.16(18)
C(23)-Ru-S(1)	167.96(17)
C(21)-Ru-S(1)	100.60(16)
C(24)-Ru-S(1)	141.54(15)
Cl-Ru-S(1)	90.12(5)
C(26)-Ru-S(4)	122.86(17)
C(25)-Ru-S(4)	96.45(16)
C(22)-Ru-S(4)	155.69(19)
C(23)-Ru-S(4)	119.02(17)
C(21)-Ru-S(4)	160.74(17)
C(24)-Ru-S(4)	94.12(15)
Cl-Ru-S(4)	88.89(5)
S(1)-Ru-S(4)	71.10(5)
S(1)-Ni-S(4)	80.16(5)
S(1)-Ni-S(3)	171.19(5)
S(4)-Ni-S(3)	92.57(5)
S(1)-Ni-S(2)	92.17(5)
S(4)-Ni-S(2)	171.32(6)
S(3)-Ni-S(2)	94.69(5)
C(1)-S(1)-Ni	101.1(2)
C(1)-S(1)-Ru	113.61(19)
Ni-S(1)-Ru	91.84(5)
C(5)-S(2)-C(2)	104.9(3)
C(5)-S(2)-Ni	103.31(19)
C(2)-S(2)-Ni	102.61(17)
C(12)-S(3)-C(13)	104.5(3)
C(12)-S(3)-Ni	103.4(2)
C(13)-S(3)-Ni	102.70(18)
C(16)-S(4)-Ni	100.24(18)
C(16)-S(4)-Ru	114.49(19)
Ni-S(4)-Ru	90.93(5)
C(2)-C(1)-S(1)	109.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)	112.5(5)
C(1)-C(2)-C(4)	110.6(5)
C(3)-C(2)-C(4)	109.8(5)
C(1)-C(2)-S(2)	108.1(4)
C(3)-C(2)-S(2)	104.6(4)
C(4)-C(2)-S(2)	111.1(4)
C(6)-C(5)-S(2)	109.8(4)
C(7)-C(6)-C(11)	118.3(6)
C(7)-C(6)-C(5)	118.6(6)
C(11)-C(6)-C(5)	123.1(5)
C(8)-C(7)-C(6)	120.7(6)
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(6)

C(8)-C(9)-C(10)	120.0(7)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(7)
C(10)-C(11)-C(6)	119.7(5)
C(10)-C(11)-C(12)	118.4(5)
C(6)-C(11)-C(12)	121.9(5)
C(11)-C(12)-S(3)	108.7(4)
C(16)-C(13)-C(15)	111.5(5)
C(16)-C(13)-C(14)	111.8(5)
C(15)-C(13)-C(14)	110.3(5)
C(16)-C(13)-S(3)	108.0(4)
C(15)-C(13)-S(3)	110.7(4)
C(14)-C(13)-S(3)	104.4(4)
C(13)-C(16)-S(4)	110.1(4)
C(22)-C(21)-C(26)	115.4(5)
C(22)-C(21)-C(27)	122.9(6)
C(26)-C(21)-C(27)	121.6(6)
C(22)-C(21)-Ru	70.1(3)
C(26)-C(21)-Ru	68.3(3)
C(27)-C(21)-Ru	128.7(4)
C(21)-C(22)-C(23)	123.9(6)
C(21)-C(22)-Ru	73.0(4)
C(23)-C(22)-Ru	72.2(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.9(6)
C(22)-C(23)-Ru	70.5(3)
C(24)-C(23)-Ru	71.9(3)
C(23)-C(24)-C(25)	116.0(5)
C(23)-C(24)-C(28)	124.1(5)
C(25)-C(24)-C(28)	119.8(5)
C(23)-C(24)-Ru	70.8(3)
C(25)-C(24)-Ru	68.4(3)
C(28)-C(24)-Ru	129.9(4)
C(26)-C(25)-C(24)	121.8(5)
C(26)-C(25)-Ru	71.0(3)
C(24)-C(25)-Ru	73.3(3)
C(25)-C(26)-C(21)	122.0(5)
C(25)-C(26)-Ru	71.3(3)
C(21)-C(26)-Ru	73.5(3)
C(24)-C(28)-C(30)	113.2(6)
C(24)-C(28)-C(29)	109.0(5)
C(30)-C(28)-C(29)	110.3(5)
F(2)-B-F(3)	31(2)
F(2)-B-F(4)	98(3)
F(3)-B-F(4)	69(3)
F(2)-B-F(6)	121(3)

F(3)-B-F(6)	124.8(15)
F(4)-B-F(6)	114(4)
F(2)-B-F(5)	132.2(17)
F(3)-B-F(5)	106.1(12)
F(4)-B-F(5)	60(4)
F(6)-B-F(5)	55(2)
F(2)-B-F(7)	79(3)
F(3)-B-F(7)	106.1(11)
F(4)-B-F(7)	168(5)
F(6)-B-F(7)	59(3)
F(5)-B-F(7)	113.9(12)
F(2)-B-F(1)	110.1(18)
F(3)-B-F(1)	115.7(9)
F(4)-B-F(1)	86(4)
F(6)-B-F(1)	119.5(14)
F(5)-B-F(1)	109.4(8)
F(7)-B-F(1)	105.8(7)
F(3)-F(2)-B	79(3)
F(3)-F(2)-F(7)	124(4)
B-F(2)-F(7)	52(2)
F(2)-F(3)-B	70(3)
F(2)-F(3)-F(4)	123(4)
B-F(3)-F(4)	55.5(18)
B-F(4)-F(5)	61(3)
B-F(4)-F(3)	56(2)
F(5)-F(4)-F(3)	98(6)
F(6)-F(5)-F(4)	122(3)
F(6)-F(5)-B	62.6(14)
F(4)-F(5)-B	60(2)
F(5)-F(6)-F(7)	123(2)
F(5)-F(6)-B	63(2)
F(7)-F(6)-B	60.9(14)
F(6)-F(7)-B	59.7(18)
F(6)-F(7)-F(2)	98(2)
B-F(7)-F(2)	48.4(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	0.0189(3)	0.0216(3)	0.0164(3)	-0.00030(16)	-0.0008(2)	-0.00097(15)
Ni	0.0187(4)	0.0215(4)	0.0148(4)	0.0007(3)	-0.0041(3)	-0.0001(3)
Cl	0.0289(7)	0.0232(7)	0.0269(8)	0.0015(5)	0.0026(6)	-0.0024(5)
S(1)	0.0225(7)	0.0227(7)	0.0176(8)	0.0011(5)	-0.0035(5)	-0.0007(5)
S(2)	0.0200(6)	0.0260(7)	0.0202(8)	0.0014(6)	-0.0034(5)	0.0012(5)
S(3)	0.0206(6)	0.0253(7)	0.0195(8)	-0.0002(5)	-0.0015(5)	0.0010(5)
S(4)	0.0198(6)	0.0227(7)	0.0168(8)	-0.0006(5)	-0.0043(5)	-0.0012(5)
C(1)	0.030(3)	0.028(3)	0.015(4)	-0.002(2)	-0.008(2)	0.000(2)
C(2)	0.028(3)	0.031(3)	0.012(3)	0.001(2)	-0.004(2)	-0.001(2)
C(3)	0.031(3)	0.038(4)	0.029(4)	0.007(3)	-0.011(3)	0.009(3)
C(4)	0.031(3)	0.048(4)	0.028(4)	-0.005(3)	-0.006(3)	-0.008(3)
C(5)	0.023(3)	0.024(3)	0.035(4)	0.001(3)	0.001(3)	-0.003(2)
C(6)	0.023(3)	0.023(3)	0.033(4)	0.000(2)	0.003(3)	0.003(2)
C(7)	0.026(3)	0.031(3)	0.049(5)	0.005(3)	0.004(3)	0.002(2)
C(8)	0.033(4)	0.032(3)	0.062(6)	0.011(3)	0.025(4)	0.004(3)
C(9)	0.047(4)	0.033(3)	0.034(4)	0.004(3)	0.018(4)	0.000(3)
C(10)	0.040(3)	0.026(3)	0.029(4)	0.002(3)	0.002(3)	0.002(3)
C(11)	0.027(3)	0.018(3)	0.032(4)	0.003(2)	0.004(3)	0.001(2)
C(12)	0.029(3)	0.026(3)	0.023(4)	0.005(3)	-0.004(3)	-0.002(2)
C(13)	0.022(3)	0.029(3)	0.022(3)	0.002(2)	-0.005(2)	0.001(2)
C(14)	0.029(4)	0.043(4)	0.023(4)	-0.013(3)	-0.004(3)	-0.002(3)
C(15)	0.028(4)	0.057(5)	0.021(4)	0.008(3)	0.001(3)	0.005(3)
C(16)	0.024(3)	0.027(3)	0.017(3)	0.003(2)	-0.008(2)	0.004(2)
C(21)	0.025(3)	0.046(4)	0.030(4)	-0.004(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C(22)	0.037(4)	0.028(3)	0.041(4)	-0.013(3)	0.014(3)	-0.003(3)
C(23)	0.028(3)	0.039(4)	0.028(4)	0.001(3)	0.003(3)	0.008(3)
C(24)	0.020(3)	0.033(3)	0.022(3)	-0.003(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C(25)	0.019(3)	0.036(3)	0.030(4)	0.002(3)	0.007(2)	-0.002(2)
C(26)	0.024(3)	0.042(4)	0.016(3)	0.008(3)	-0.001(2)	-0.002(3)
C(27)	0.032(3)	0.091(6)	0.024(4)	-0.024(4)	0.000(3)	-0.017(4)
C(28)	0.020(3)	0.047(4)	0.032(4)	-0.002(3)	-0.003(3)	-0.001(3)
C(29)	0.024(3)	0.075(5)	0.044(5)	0.003(4)	-0.003(3)	-0.013(3)
C(30)	0.037(4)	0.072(5)	0.026(4)	0.006(4)	-0.006(3)	0.007(4)
B	0.052(5)	0.035(4)	0.040(6)	-0.004(4)	-0.008(4)	0.004(4)
F(1)	0.104(4)	0.076(4)	0.099(4)	0.002(3)	-0.010(3)	0.035(3)
F(2)	0.28(6)	0.09(3)	0.046(19)	-0.046(19)	-0.11(3)	0.11(3)
F(3)	0.201(14)	0.085(9)	0.088(12)	0.048(8)	0.063(10)	0.029(8)
F(4)	0.43(10)	0.28(7)	0.19(6)	0.07(5)	-0.05(7)	-0.25(7)
F(5)	0.137(10)	0.165(12)	0.089(9)	-0.088(9)	-0.038(8)	0.018(9)
F(6)	0.21(5)	0.16(4)	0.06(2)	0.02(2)	0.07(3)	0.09(4)
F(7)	0.050(5)	0.117(8)	0.218(18)	0.033(10)	-0.005(6)	-0.026(4)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.

	Occ	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1	0.649(3)	0.470(4)	0.117(3)	0.008(11)
H(1B)	1	0.640(4)	0.559(4)	0.060(3)	0.014(14)
H(3A)	1	0.573(5)	0.758(6)	0.143(4)	0.04(2)
H(3B)	1	0.476(6)	0.742(6)	0.135(4)	0.06(2)
H(3C)	1	0.549(5)	0.741(5)	0.068(4)	0.046(19)
H(4A)	1	0.450(4)	0.556(5)	0.045(4)	0.034(16)
H(4B)	1	0.398(5)	0.551(7)	0.127(4)	0.06(2)
H(4C)	1	0.463(5)	0.456(8)	0.098(4)	0.06(2)
H(5A)	1	0.610(4)	0.396(4)	0.252(3)	0.021(14)
H(5B)	1	0.490(4)	0.406(5)	0.212(3)	0.030(16)
H(7)	1	0.370(4)	0.399(5)	0.276(3)	0.034(16)
H(8)	1	0.323(5)	0.374(6)	0.402(4)	0.048(19)
H(9)	1	0.436(4)	0.356(5)	0.496(4)	0.025(17)
H(10)	1	0.593(4)	0.377(5)	0.496(4)	0.031(16)
H(12A)	1	0.717(4)	0.385(5)	0.344(3)	0.031(16)
H(12B)	1	0.733(5)	0.400(5)	0.429(4)	0.043(18)
H(14A)	1	0.824(5)	0.737(5)	0.462(4)	0.039(19)
H(14B)	1	0.917(5)	0.729(5)	0.441(3)	0.025(16)
H(14C)	1	0.835(5)	0.755(5)	0.388(4)	0.040(18)
H(15A)	1	0.935(5)	0.549(6)	0.512(4)	0.050(19)
H(15B)	1	0.832(6)	0.538(7)	0.512(5)	0.06(3)
H(15C)	1	0.875(4)	0.439(5)	0.481(3)	0.020(13)
H(16A)	1	0.892(4)	0.466(5)	0.358(3)	0.018(13)
H(16B)	1	0.978(4)	0.558(5)	0.385(3)	0.020(13)
H(22)	1	0.932(4)	0.320(6)	0.107(4)	0.034(19)
H(23)	1	1.042(4)	0.355(5)	0.193(3)	0.027(16)
H(25)	1	1.020(4)	0.682(5)	0.149(3)	0.028(14)
H(26)	1	0.909(4)	0.616(5)	0.043(4)	0.033
H(27A)	1	0.8560	0.4121	-0.0477	0.11(3)
H(27B)	1	0.7829	0.4949	-0.0148	0.17(6)
H(27C)	1	0.7890	0.3665	0.0092	0.15(5)
H(28)	1	1.102(8)	0.603(9)	0.272(6)	0.13(4)
H(29A)	1	1.263(5)	0.613(5)	0.250(4)	0.030(15)
H(29B)	1	1.247(6)	0.513(7)	0.170(5)	0.09(3)
H(29C)	1	1.217(5)	0.657(6)	0.175(4)	0.052(19)
H(30A)	1	1.077(4)	0.435(4)	0.316(3)	0.013(12)
H(30B)	1	1.166(5)	0.402(6)	0.278(4)	0.05(2)
H(30C)	1	1.184(4)	0.482(4)	0.342(4)	0.027(15)

# Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2CHCl<sub>3</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc
Empirical formula	C20 H26 Cl8 Ni O2 Ru S4
Formula weight	870.03
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.9601(14) Å alpha = 63.458(2) deg. b = 13.2299(19) Å beta = 88.157(3) deg. c = 14.539(2) Å gamma = 73.629(3) deg.
Volume, Z	1634.6(4) Å <sup>3</sup> , 2
Density (calculated)	1.768 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.967 mm <sup>-1</sup>
F(000)	868
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.77 to 23.28 deg.
Limiting indices	-7<=h<=11, -12<=k<=14, -16<=l<=15
Reflections collected	7410
Independent reflections	4662 [R(int) = 0.0162]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4662 / 0 / 486
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0818
R indices (all data)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0866
Largest diff. peak and hole	0.735 and -0.468 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru	1.04060(3)	0.32200(3)	0.36219(2)	0.03298(12)
Ni	0.70795(5)	0.37933(4)	0.36857(4)	0.03129(14)
Cl(1)	0.91050(10)	0.43093(9)	0.19322(7)	0.0437(3)
Cl(2)	1.16531(10)	0.20807(9)	0.53339(7)	0.0410(2)
S(1)	0.87303(10)	0.20919(8)	0.42944(8)	0.0369(2)

S(2)	0.56709(10)	0.31238(9)	0.31101(8)	0.0364(2)
S(3)	0.55640(10)	0.55924(8)	0.30590(7)	0.0336(2)
S(4)	0.86023(10)	0.43039(8)	0.43087(7)	0.0339(2)
O(21)	1.2410(4)	0.1702(3)	0.2824(3)	0.0730(10)
O(22)	1.2123(3)	0.4921(3)	0.3027(2)	0.0560(8)
C(1)	0.8257(5)	0.1472(4)	0.3506(4)	0.0452(11)
C(2)	0.6694(4)	0.1541(3)	0.3538(3)	0.0432(10)
C(3)	0.6256(6)	0.1083(5)	0.2839(5)	0.0627(15)
C(4)	0.6316(6)	0.0918(5)	0.4617(5)	0.0583(14)
C(5)	0.5707(5)	0.3869(4)	0.1702(3)	0.0420(10)
C(6)	0.4434(4)	0.4926(4)	0.1223(3)	0.0391(9)
C(7)	0.3262(5)	0.4822(4)	0.0814(3)	0.0475(11)
C(8)	0.2065(5)	0.5780(5)	0.0375(4)	0.0545(13)
C(9)	0.2023(5)	0.6836(5)	0.0335(4)	0.0568(13)
C(10)	0.3167(5)	0.6958(4)	0.0738(3)	0.0494(11)
C(11)	0.4384(4)	0.6009(4)	0.1192(3)	0.0376(9)
C(12)	0.5583(5)	0.6183(4)	0.1650(3)	0.0396(10)
C(13)	0.6493(4)	0.6427(3)	0.3434(3)	0.0365(9)
C(14)	0.6024(5)	0.6221(4)	0.4507(3)	0.0441(10)
C(15)	0.6027(6)	0.7738(4)	0.2677(4)	0.0499(11)
C(16)	0.8064(4)	0.5898(3)	0.3471(4)	0.0375(9)
C(21)	1.1661(5)	0.2256(4)	0.3137(3)	0.0457(10)
C(22)	1.1489(4)	0.4277(4)	0.3244(3)	0.0377(9)
C(32)	0.9329(6)	1.1343(5)	0.7157(5)	0.0712(15)
Cl(1A)	1.0565(16)	1.029(3)	0.8095(12)	0.142(9)
Cl(2A)	0.821(3)	1.061(2)	0.6980(8)	0.113(8)
Cl(3A)	0.852(4)	1.2431(12)	0.737(2)	0.145(12)
Cl(1B)	1.0427(14)	0.9956(9)	0.8107(11)	0.088(3)
Cl(2B)	0.7698(8)	1.124(2)	0.6997(9)	0.125(7)
Cl(3B)	0.929(3)	1.2388(19)	0.7612(19)	0.145(8)
Cl(1C)	0.894(4)	1.0152(19)	0.733(3)	0.220(15)
Cl(2C)	0.7756(13)	1.2494(15)	0.7014(10)	0.091(4)
Cl(3C)	1.043(2)	1.120(4)	0.8151(12)	0.190(11)
C(31)	0.7369(7)	0.8732(5)	0.9356(5)	0.0789(17)
Cl(4)	0.5554(2)	0.89916(18)	0.92080(15)	0.1137(6)
Cl(5)	0.7758(3)	0.9507(2)	0.99582(19)	0.1455(9)
Cl(6)	0.82155(17)	0.72413(16)	1.00614(16)	0.1049(6)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for struc.

Ru-C(21)	1.881(5)
Ru-C(22)	1.883(4)
Ru-Cl(1)	2.4040(10)
Ru-Cl(2)	2.4085(10)

Ru-S(1)	2.4423(11)
Ru-S(4)	2.4481(10)
Ni-S(1)	2.1864(11)
Ni-S(4)	2.1886(11)
Ni-S(2)	2.2118(11)
Ni-S(3)	2.2134(11)
S(1)-C(1)	1.818(4)
S(2)-C(5)	1.838(5)
S(2)-C(2)	1.866(4)
S(3)-C(12)	1.840(4)
S(3)-C(13)	1.876(4)
S(4)-C(16)	1.824(4)
O(21)-C(21)	1.126(5)
O(22)-C(22)	1.129(5)
C(1)-C(2)	1.533(6)
C(2)-C(4)	1.504(7)
C(2)-C(3)	1.522(6)
C(5)-C(6)	1.496(6)
C(6)-C(7)	1.395(6)
C(6)-C(11)	1.399(6)
C(7)-C(8)	1.381(7)
C(8)-C(9)	1.361(7)
C(9)-C(10)	1.378(7)
C(10)-C(11)	1.390(6)
C(11)-C(12)	1.505(6)
C(13)-C(16)	1.515(6)
C(13)-C(15)	1.519(6)
C(13)-C(14)	1.539(6)
C(32)-Cl(3A)	1.593(14)
C(32)-Cl(1C)	1.635(18)
C(32)-Cl(1A)	1.660(17)
C(32)-Cl(2B)	1.699(14)
C(32)-Cl(2A)	1.761(11)
C(32)-Cl(3B)	1.770(17)
C(32)-Cl(3C)	1.750(16)
C(32)-Cl(1B)	1.781(14)
C(32)-Cl(2C)	1.792(15)
Cl(1A)-Cl(1B)	0.50(4)
Cl(1A)-Cl(3C)	1.20(3)
Cl(1A)-Cl(1C)	2.09(4)
Cl(1A)-Cl(3B)	2.48(3)
Cl(2A)-Cl(1C)	0.81(4)
Cl(2A)-Cl(2B)	0.863(17)
Cl(2A)-Cl(2C)	2.43(2)

Cl(2A)-Cl(1B)	2.49(2)
Cl(3A)-Cl(2C)	0.89(3)
Cl(3A)-Cl(3B)	0.83(3)
Cl(3A)-Cl(3C)	2.08(3)
Cl(3A)-Cl(2B)	2.22(2)
Cl(1B)-Cl(1C)	1.78(4)
Cl(1B)-Cl(3C)	1.67(4)
Cl(2B)-Cl(1C)	1.50(3)
Cl(2B)-Cl(2C)	1.68(3)
Cl(3B)-Cl(3C)	1.53(4)
Cl(3B)-Cl(2C)	1.72(3)
C(31)-Cl(6)	1.721(6)
C(31)-Cl(5)	1.737(6)
C(31)-Cl(4)	1.744(7)
C(21)-Ru-C(22)	91.89(18)
C(21)-Ru-Cl(1)	88.42(13)
C(22)-Ru-Cl(1)	90.73(12)
C(21)-Ru-Cl(2)	91.63(13)
C(22)-Ru-Cl(2)	91.44(12)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	177.83(4)
C(21)-Ru-S(1)	100.13(14)
C(22)-Ru-S(1)	167.81(12)
Cl(1)-Ru-S(1)	91.60(4)
Cl(2)-Ru-S(1)	86.26(4)
C(21)-Ru-S(4)	172.94(14)
C(22)-Ru-S(4)	95.17(12)
Cl(1)-Ru-S(4)	91.39(4)
Cl(2)-Ru-S(4)	88.29(4)
S(1)-Ru-S(4)	72.82(3)
S(1)-Ni-S(4)	83.13(4)
S(1)-Ni-S(2)	91.97(4)
S(4)-Ni-S(2)	175.10(4)
S(1)-Ni-S(3)	174.70(4)
S(4)-Ni-S(3)	92.09(4)
S(2)-Ni-S(3)	92.81(4)
C(1)-S(1)-Ni	100.59(15)
C(1)-S(1)-Ru	115.75(17)
Ni-S(1)-Ru	87.01(4)
C(5)-S(2)-C(2)	105.5(2)
C(5)-S(2)-Ni	103.14(16)
C(2)-S(2)-Ni	103.44(13)
C(12)-S(3)-C(13)	105.26(19)
C(12)-S(3)-Ni	103.93(15)

C(13)-S(3)-Ni	103.41(13)
C(16)-S(4)-Ni	100.38(15)
C(16)-S(4)-Ru	112.38(15)
Ni-S(4)-Ru	86.82(4)
C(2)-C(1)-S(1)	109.8(3)
C(4)-C(2)-C(3)	111.1(4)
C(4)-C(2)-C(1)	113.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	110.7(4)
C(4)-C(2)-S(2)	103.4(3)
C(3)-C(2)-S(2)	111.0(3)
C(1)-C(2)-S(2)	107.3(3)
C(6)-C(5)-S(2)	109.5(3)
C(7)-C(6)-C(11)	119.4(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.0(4)
C(11)-C(6)-C(5)	121.6(4)
C(8)-C(7)-C(6)	120.4(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(5)
C(8)-C(9)-C(10)	120.4(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.9(5)
C(10)-C(11)-C(6)	118.7(4)
C(10)-C(11)-C(12)	118.5(4)
C(6)-C(11)-C(12)	122.7(4)
C(11)-C(12)-S(3)	110.1(3)
C(16)-C(13)-C(15)	110.7(4)
C(16)-C(13)-C(14)	112.7(4)
C(15)-C(13)-C(14)	110.8(4)
C(16)-C(13)-S(3)	108.3(3)
C(15)-C(13)-S(3)	111.2(3)
C(14)-C(13)-S(3)	102.8(3)
C(13)-C(16)-S(4)	110.7(3)
O(21)-C(21)-Ru	178.3(4)
O(22)-C(22)-Ru	178.7(4)
Cl(3A)-C(32)-Cl(1C)	131.8(10)
Cl(3A)-C(32)-Cl(1A)	114.5(10)
Cl(1C)-C(32)-Cl(1A)	78.5(14)
Cl(3A)-C(32)-Cl(2B)	84.9(10)
Cl(1C)-C(32)-Cl(2B)	53.5(15)
Cl(1A)-C(32)-Cl(2B)	123.6(10)
Cl(3A)-C(32)-Cl(2A)	113.4(8)
Cl(1C)-C(32)-Cl(2A)	27.2(13)
Cl(1A)-C(32)-Cl(2A)	105.1(8)
Cl(2B)-C(32)-Cl(2A)	28.8(6)
Cl(3A)-C(32)-Cl(3B)	27.9(12)
Cl(1C)-C(32)-Cl(3B)	147.5(9)

Cl(1A)-C(32)-Cl(3B)	92.3(11)
Cl(2B)-C(32)-Cl(3B)	111.8(8)
Cl(2A)-C(32)-Cl(3B)	139.2(8)
Cl(3A)-C(32)-Cl(3C)	76.7(14)
Cl(1C)-C(32)-Cl(3C)	116.2(11)
Cl(1A)-C(32)-Cl(3C)	41.2(12)
Cl(2B)-C(32)-Cl(3C)	137.6(8)
Cl(2A)-C(32)-Cl(3C)	138.5(10)
Cl(3B)-C(32)-Cl(3C)	51.5(14)
Cl(3A)-C(32)-Cl(1B)	125.0(11)
Cl(1C)-C(32)-Cl(1B)	62.5(15)
Cl(1A)-C(32)-Cl(1B)	16.1(13)
Cl(2B)-C(32)-Cl(1B)	109.8(7)
Cl(2A)-C(32)-Cl(1B)	89.2(9)
Cl(3B)-C(32)-Cl(1B)	106.4(10)
Cl(3C)-C(32)-Cl(1B)	56.5(13)
Cl(3A)-C(32)-Cl(2C)	29.9(13)
Cl(1C)-C(32)-Cl(2C)	110.1(11)
Cl(1A)-C(32)-Cl(2C)	137.9(9)
Cl(2B)-C(32)-Cl(2C)	57.6(10)
Cl(2A)-C(32)-Cl(2C)	86.3(10)
Cl(3B)-C(32)-Cl(2C)	57.7(11)
Cl(3C)-C(32)-Cl(2C)	105.5(12)
Cl(1B)-C(32)-Cl(2C)	141.1(7)
Cl(1B)-Cl(1A)-Cl(3C)	157(3)
Cl(1B)-Cl(1A)-C(32)	96(3)
Cl(3C)-Cl(1A)-C(32)	73.4(13)
Cl(1B)-Cl(1A)-Cl(1C)	46(3)
Cl(3C)-Cl(1A)-Cl(1C)	119.4(13)
C(32)-Cl(1A)-Cl(1C)	50.2(7)
Cl(1B)-Cl(1A)-Cl(3B)	134(3)
Cl(3C)-Cl(1A)-Cl(3B)	28.5(11)
C(32)-Cl(1A)-Cl(3B)	45.6(6)
Cl(1C)-Cl(1A)-Cl(3B)	91.2(8)
Cl(1C)-Cl(2A)-Cl(2B)	128(2)
Cl(1C)-Cl(2A)-C(32)	67.7(16)
Cl(2B)-Cl(2A)-C(32)	71.6(13)
Cl(1C)-Cl(2A)-Cl(2C)	109.9(19)
Cl(2B)-Cl(2A)-Cl(2C)	24.5(15)
C(32)-Cl(2A)-Cl(2C)	47.4(5)
Cl(1C)-Cl(2A)-Cl(1B)	23.5(17)
Cl(2B)-Cl(2A)-Cl(1B)	105.9(17)
C(32)-Cl(2A)-Cl(1B)	45.7(5)
Cl(2C)-Cl(2A)-Cl(1B)	86.4(4)

Cl(2C)-Cl(3A)-Cl(3B)	171(3)
Cl(2C)-Cl(3A)-C(32)	87.4(18)
Cl(3B)-Cl(3A)-C(32)	88(2)
Cl(2C)-Cl(3A)-Cl(3C)	139.7(18)
Cl(3B)-Cl(3A)-Cl(3C)	39(2)
C(32)-Cl(3A)-Cl(3C)	55.1(9)
Cl(2C)-Cl(3A)-Cl(2B)	43.0(14)
Cl(3B)-Cl(3A)-Cl(2B)	135(2)
C(32)-Cl(3A)-Cl(2B)	49.6(6)
Cl(3C)-Cl(3A)-Cl(2B)	96.7(11)
Cl(1A)-Cl(1B)-Cl(1C)	123(3)
Cl(1A)-Cl(1B)-Cl(3C)	16(2)
Cl(1C)-Cl(1B)-Cl(3C)	112.9(10)
Cl(1A)-Cl(1B)-C(32)	68(3)
Cl(1C)-Cl(1B)-C(32)	54.7(7)
Cl(3C)-Cl(1B)-C(32)	60.8(7)
Cl(1A)-Cl(1B)-Cl(2A)	113(3)
Cl(1C)-Cl(1B)-Cl(2A)	10.4(6)
Cl(3C)-Cl(1B)-Cl(2A)	102.5(9)
C(32)-Cl(1B)-Cl(2A)	45.1(5)
Cl(2A)-Cl(2B)-Cl(1C)	25.1(14)
Cl(2A)-Cl(2B)-Cl(2C)	143.2(19)
Cl(1C)-Cl(2B)-Cl(2C)	123.7(17)
Cl(2A)-Cl(2B)-C(32)	79.6(13)
Cl(1C)-Cl(2B)-C(32)	61.1(12)
Cl(2C)-Cl(2B)-C(32)	64.0(9)
Cl(2A)-Cl(2B)-Cl(3A)	124.7(16)
Cl(1C)-Cl(2B)-Cl(3A)	102.9(13)
Cl(2C)-Cl(2B)-Cl(3A)	21.3(8)
C(32)-Cl(2B)-Cl(3A)	45.5(6)
Cl(3A)-Cl(3B)-Cl(3C)	120(2)
Cl(3A)-Cl(3B)-Cl(2C)	4.6(16)
Cl(3C)-Cl(3B)-Cl(2C)	120.3(17)
Cl(3A)-Cl(3B)-C(32)	64.1(16)
Cl(3C)-Cl(3B)-C(32)	63.6(11)
Cl(2C)-Cl(3B)-C(32)	61.8(10)
Cl(3A)-Cl(3B)-Cl(1A)	99.4(19)
Cl(3C)-Cl(3B)-Cl(1A)	22.1(9)
Cl(2C)-Cl(3B)-Cl(1A)	98.8(13)
C(32)-Cl(3B)-Cl(1A)	42.1(6)
Cl(2A)-Cl(1C)-Cl(2B)	27.0(11)
Cl(2A)-Cl(1C)-C(32)	85.1(13)
Cl(2B)-Cl(1C)-C(32)	65.4(10)
Cl(2A)-Cl(1C)-Cl(1B)	146(2)

Cl(2B)-Cl(1C)-Cl(1B)	120.4(17)
C(32)-Cl(1C)-Cl(1B)	62.8(12)
Cl(2A)-Cl(1C)-Cl(1A)	134.9(17)
Cl(2B)-Cl(1C)-Cl(1A)	110.2(11)
C(32)-Cl(1C)-Cl(1A)	51.3(10)
Cl(1B)-Cl(1C)-Cl(1A)	11.5(10)
Cl(3A)-Cl(2C)-Cl(3B)	4.2(14)
Cl(3A)-Cl(2C)-Cl(2B)	115.7(14)
Cl(3B)-Cl(2C)-Cl(2B)	115.2(13)
Cl(3A)-Cl(2C)-C(32)	62.7(10)
Cl(3B)-Cl(2C)-C(32)	60.5(9)
Cl(2B)-Cl(2C)-C(32)	58.4(6)
Cl(3A)-Cl(2C)-Cl(2A)	105.5(14)
Cl(3B)-Cl(2C)-Cl(2A)	104.5(12)
Cl(2B)-Cl(2C)-Cl(2A)	12.3(6)
C(32)-Cl(2C)-Cl(2A)	46.3(7)
Cl(1A)-Cl(3C)-Cl(3B)	129.4(16)
Cl(1A)-Cl(3C)-Cl(1B)	6.6(11)
Cl(3B)-Cl(3C)-Cl(1B)	125.2(15)
Cl(1A)-Cl(3C)-C(32)	65.4(12)
Cl(3B)-Cl(3C)-C(32)	64.9(10)
Cl(1B)-Cl(3C)-C(32)	62.7(11)
Cl(1A)-Cl(3C)-Cl(3A)	110.2(14)
Cl(3B)-Cl(3C)-Cl(3A)	20.1(6)
Cl(1B)-Cl(3C)-Cl(3A)	105.5(13)
C(32)-Cl(3C)-Cl(3A)	48.3(8)
Cl(6)-C(31)-Cl(5)	110.3(4)
Cl(6)-C(31)-Cl(4)	110.6(3)
Cl(5)-C(31)-Cl(4)	110.1(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	0.03034(19)	0.0354(2)	0.0386(2)	-0.01930(15)	0.00397(13)	-0.01358(14)
Ni	0.0324(3)	0.0305(3)	0.0359(3)	-0.0166(2)	0.0048(2)	-0.0143(2)
Cl(1)	0.0396(6)	0.0555(6)	0.0377(5)	-0.0216(5)	0.0023(4)	-0.0163(5)
Cl(2)	0.0395(6)	0.0391(6)	0.0436(6)	-0.0164(5)	-0.0028(4)	-0.0140(4)
S(1)	0.0351(5)	0.0337(5)	0.0448(6)	-0.0178(5)	0.0013(4)	-0.0143(4)

S(2)	0.0334(5)	0.0352(5)	0.0462(6)	-0.0210(5)	0.0043(4)	-0.0143(4)
S(3)	0.0355(5)	0.0327(5)	0.0375(5)	-0.0178(4)	0.0063(4)	-0.0143(4)
S(4)	0.0363(5)	0.0343(5)	0.0364(5)	-0.0180(4)	0.0051(4)	-0.0153(4)
O(21)	0.065(2)	0.078(3)	0.091(3)	-0.059(2)	0.0211(19)	-0.0100(19)
O(22)	0.055(2)	0.057(2)	0.065(2)	-0.0258(17)	0.0128(16)	-0.0334(17)
C(1)	0.039(2)	0.038(3)	0.066(3)	-0.032(2)	-0.003(2)	-0.007(2)
C(2)	0.038(2)	0.031(2)	0.064(3)	-0.023(2)	-0.003(2)	-0.0134(18)
C(3)	0.053(3)	0.047(3)	0.100(5)	-0.044(3)	-0.013(3)	-0.012(3)
C(4)	0.046(3)	0.038(3)	0.082(4)	-0.017(3)	-0.002(3)	-0.018(3)
C(5)	0.040(3)	0.051(3)	0.050(3)	-0.033(2)	0.009(2)	-0.019(2)
C(6)	0.038(2)	0.052(3)	0.034(2)	-0.024(2)	0.0053(17)	-0.0162(19)
C(7)	0.049(3)	0.063(3)	0.045(2)	-0.032(2)	0.007(2)	-0.024(2)
C(8)	0.043(3)	0.083(4)	0.047(3)	-0.035(3)	-0.001(2)	-0.022(3)
C(9)	0.044(3)	0.068(4)	0.048(3)	-0.023(3)	-0.002(2)	-0.006(3)
C(10)	0.054(3)	0.046(3)	0.042(3)	-0.016(2)	0.004(2)	-0.011(2)
C(11)	0.038(2)	0.042(2)	0.031(2)	-0.0143(18)	0.0048(17)	-0.0142(19)
C(12)	0.045(3)	0.041(3)	0.038(2)	-0.018(2)	0.0081(19)	-0.018(2)
C(13)	0.039(2)	0.033(2)	0.046(2)	-0.0233(19)	0.0070(18)	-0.0162(17)
C(14)	0.049(3)	0.048(3)	0.050(3)	-0.032(2)	0.012(2)	-0.022(2)
C(15)	0.056(3)	0.037(3)	0.057(3)	-0.022(2)	-0.002(2)	-0.012(2)
C(16)	0.047(3)	0.033(2)	0.042(3)	-0.020(2)	0.012(2)	-0.0201(19)
C(21)	0.044(3)	0.048(3)	0.051(3)	-0.026(2)	0.004(2)	-0.014(2)
C(22)	0.035(2)	0.043(2)	0.038(2)	-0.0196(19)	0.0024(17)	-0.014(2)
C(32)	0.074(4)	0.085(4)	0.070(4)	-0.043(3)	0.033(3)	-0.038(3)
Cl(1A)	0.091(6)	0.21(2)	0.100(7)	-0.066(11)	-0.022(5)	-0.010(11)
Cl(2A)	0.179(16)	0.164(15)	0.051(4)	-0.048(6)	0.044(7)	-0.137(14)
Cl(3A)	0.21(3)	0.067(6)	0.19(2)	-0.081(9)	0.12(2)	-0.059(13)
Cl(1B)	0.083(6)	0.062(4)	0.102(6)	-0.041(3)	0.026(5)	0.004(3)
Cl(2B)	0.058(4)	0.193(15)	0.077(4)	-0.017(6)	0.005(3)	-0.046(5)
Cl(3B)	0.24(2)	0.107(7)	0.174(10)	-0.106(7)	0.127(13)	-0.113(11)
Cl(1C)	0.35(3)	0.102(10)	0.27(2)	-0.132(14)	0.18(2)	-0.092(15)
Cl(2C)	0.084(7)	0.096(7)	0.086(5)	-0.041(4)	0.033(4)	-0.021(5)
Cl(3C)	0.119(10)	0.35(3)	0.145(10)	-0.122(16)	0.017(8)	-0.115(15)
C(31)	0.103(5)	0.082(4)	0.063(4)	-0.031(3)	0.025(3)	-0.049(4)
Cl(4)	0.1044(14)	0.1042(14)	0.0952(12)	-0.0214(11)	-0.0204(10)	-0.0149(11)
Cl(5)	0.213(3)	0.167(2)	0.1437(19)	-0.1080(18)	0.0679(18)	-0.125(2)
Cl(6)	0.0708(10)	0.0857(11)	0.1422(16)	-0.0346(11)	0.0260(10)	-0.0315(8)

---



Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	0.879(4)	0.074(4)	0.378(3)	0.045(12)
H(1B)	0.849(4)	0.194(4)	0.272(3)	0.051(12)
H(3A)	0.521(6)	0.127(5)	0.274(4)	0.084(17)
H(3B)	0.652(6)	0.153(5)	0.209(5)	0.09(2)
H(3C)	0.663(6)	0.026(5)	0.317(4)	0.081(17)
H(4A)	0.684(5)	0.022(5)	0.487(4)	0.062(16)
H(4B)	0.658(4)	0.123(4)	0.511(3)	0.047(12)
H(4C)	0.548(5)	0.099(4)	0.455(3)	0.047(14)
H(5A)	0.647(4)	0.404(3)	0.154(3)	0.026(10)
H(5B)	0.572(4)	0.337(4)	0.146(3)	0.041(12)
H(7)	0.328(4)	0.403(4)	0.085(3)	0.037(10)
H(8)	0.138(5)	0.570(4)	0.012(3)	0.042(12)
H(9)	0.126(5)	0.745(4)	-0.001(4)	0.064(15)
H(10)	0.318(5)	0.766(4)	0.075(3)	0.056(14)
H(12A)	0.552(4)	0.700(4)	0.132(3)	0.042(11)
H(12B)	0.642(4)	0.587(3)	0.148(3)	0.035(11)
H(14A)	0.505(5)	0.652(4)	0.451(3)	0.054(13)
H(14B)	0.616(5)	0.534(4)	0.504(4)	0.058(13)
H(14C)	0.644(5)	0.667(4)	0.471(4)	0.066(15)
H(15A)	0.499(6)	0.808(4)	0.252(4)	0.067(15)
H(15B)	0.628(4)	0.811(4)	0.299(3)	0.045(12)
H(15C)	0.642(5)	0.789(4)	0.204(4)	0.068(16)
H(16A)	0.834(3)	0.605(3)	0.285(3)	0.020(9)
H(16B)	0.858(4)	0.622(4)	0.374(3)	0.040(11)
H(32)	0.969(5)	1.160(4)	0.652(4)	0.055(13)
H(31)	0.775(6)	0.894(5)	0.866(5)	0.097(19)

[Ni(xbsms)Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>].2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc
Empirical formula	C21 H28 Cl6 Ni O3 Ru S4
Formula weight	829.15
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$
Crystal system	Monoclinic

Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 15.285(3) $\text{\AA}$ alpha = 90 deg. b = 9.3341(19) $\text{\AA}$ beta = 102.27(3) deg. c = 23.200(5) $\text{\AA}$ gamma = 90 deg.
Volume, Z	3234.3(11) $\text{\AA}^3$ , 4
Density (calculated)	1.703 $\text{Mg/m}^3$
Absorption coefficient	1.826 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	1664
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.79 to 28.92 deg.
Limiting indices	-19<=h<=14, -12<=k<=6, -29<=l<=28
Reflections collected	9597
Independent reflections	6225 [R(int) = 0.0159]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6225 / 0 / 439
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.186
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0911
R indices (all data)	R1 = 0.0513, wR2 = 0.0939
Largest diff. peak and hole	0.534 and -0.632 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru	0.71170(2)	0.97811(3)	0.065772(15)	0.03131(10)
Ni	0.73600(3)	0.63190(5)	0.09710(2)	0.02706(14)
Cl(1)	0.64677(7)	0.47115(11)	0.13428(5)	0.0374(3)
Cl(2)	0.84898(7)	0.87515(12)	0.04859(5)	0.0393(3)
S(1)	0.63149(7)	0.76169(11)	0.02621(5)	0.0342(3)
S(2)	0.75788(7)	0.47315(11)	0.01941(5)	0.0301(2)
S(3)	0.87113(7)	0.56288(10)	0.16697(5)	0.0280(2)
S(4)	0.72852(7)	0.83610(10)	0.15525(4)	0.0287(2)
O(21)	0.6920(3)	1.1125(4)	-0.05645(16)	0.0702(12)
O(22)	0.5378(2)	1.1042(4)	0.08479(17)	0.0588(10)
O(23)	0.8300(2)	1.2115(3)	0.13573(16)	0.0515(9)
C(1)	0.6687(4)	0.7085(5)	-0.0402(2)	0.0386(11)
C(2)	0.6764(3)	0.5463(5)	-0.04542(19)	0.0373(11)
C(3)	0.5895(3)	0.4708(7)	-0.0418(3)	0.0492(14)
C(4)	0.7046(4)	0.5086(7)	-0.1025(2)	0.0506(14)
C(5)	0.8692(3)	0.5117(5)	0.0058(2)	0.0335(10)

C(6)	0.9364(3)	0.4165(4)	0.04469(19)	0.0312(9)
C(7)	0.9530(3)	0.2812(5)	0.0226(2)	0.0375(10)
C(8)	1.0138(4)	0.1880(5)	0.0550(2)	0.0468(13)
C(9)	1.0595(3)	0.2275(5)	0.1103(2)	0.0493(13)
C(10)	1.0441(3)	0.3588(5)	0.1333(2)	0.0404(11)
C(11)	0.9819(3)	0.4544(4)	0.1011(2)	0.0323(10)
C(12)	0.9657(3)	0.5926(5)	0.1311(2)	0.0328(10)
C(13)	0.8781(3)	0.7049(4)	0.22399(18)	0.0296(9)
C(14)	0.9740(3)	0.7235(5)	0.2597(2)	0.0390(12)
C(15)	0.8185(4)	0.6491(5)	0.2637(2)	0.0378(11)
C(16)	0.8449(3)	0.8489(4)	0.19564(19)	0.0291(10)
C(21)	0.6974(3)	1.0647(5)	-0.0112(2)	0.0441(12)
C(22)	0.6027(3)	1.0568(5)	0.0787(2)	0.0408(11)
C(23)	0.7843(3)	1.1308(4)	0.1088(2)	0.0359(10)
C(101)	0.5417(4)	0.7181(6)	0.2178(3)	0.0534(14)
Cl(11)	0.46593(11)	0.61055(16)	0.24630(7)	0.0664(4)
Cl(12)	0.48438(10)	0.83844(16)	0.16471(7)	0.0718(4)
C(102)	0.2595(6)	0.8690(11)	0.1970(5)	0.129(4)
Cl(21)	0.2872(3)	1.0483(6)	0.2138(5)	0.169(4)
Cl(22)	0.15498(15)	0.8440(2)	0.15328(12)	0.1146(8)
Cl(23)	0.2516(12)	0.970(3)	0.2462(6)	0.325(14)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for struc.

Ru-C(22)	1.901(5)
Ru-C(21)	1.929(5)
Ru-C(23)	1.947(5)
Ru-Cl(2)	2.4166(12)
Ru-S(4)	2.4302(11)
Ru-S(1)	2.4389(12)
Ni-Cl(1)	2.3141(13)
Ni-S(4)	2.3520(12)
Ni-S(1)	2.3681(12)
Ni-S(2)	2.4108(12)
Ni-S(3)	2.4259(13)
S(1)-C(1)	1.821(5)
S(2)-C(5)	1.831(5)
S(2)-C(2)	1.867(4)
S(3)-C(12)	1.836(5)
S(3)-C(13)	1.860(4)
S(4)-C(16)	1.829(4)
O(21)-C(21)	1.128(6)
O(22)-C(22)	1.123(6)
O(23)-C(23)	1.122(5)

C(1)-C(2)	1.525(6)
C(2)-C(4)	1.519(7)
C(2)-C(3)	1.521(7)
C(5)-C(6)	1.505(6)
C(6)-C(11)	1.392(6)
C(6)-C(7)	1.405(6)
C(7)-C(8)	1.374(7)
C(8)-C(9)	1.376(7)
C(9)-C(10)	1.378(7)
C(10)-C(11)	1.399(6)
C(11)-C(12)	1.510(6)
C(13)-C(15)	1.518(7)
C(13)-C(14)	1.533(6)
C(13)-C(16)	1.535(5)
C(101)-Cl(12)	1.758(6)
C(101)-Cl(11)	1.764(6)
C(102)-Cl(23)	1.504(15)
C(102)-Cl(22)	1.717(9)
C(102)-Cl(21)	1.751(11)
Cl(21)-Cl(23)	1.25(3)

C(22)-Ru-C(21)	93.0(2)
C(22)-Ru-C(23)	93.37(19)
C(21)-Ru-C(23)	96.22(19)
C(22)-Ru-Cl(2)	179.16(15)
C(21)-Ru-Cl(2)	86.86(15)
C(23)-Ru-Cl(2)	87.47(13)
C(22)-Ru-S(4)	90.78(14)
C(21)-Ru-S(4)	171.70(14)
C(23)-Ru-S(4)	90.90(13)
Cl(2)-Ru-S(4)	89.20(4)
C(22)-Ru-S(1)	89.56(15)
C(21)-Ru-S(1)	92.85(15)
C(23)-Ru-S(1)	170.31(12)
Cl(2)-Ru-S(1)	89.61(4)
S(4)-Ru-S(1)	79.82(4)
Cl(1)-Ni-S(4)	101.97(5)
Cl(1)-Ni-S(1)	103.09(5)
S(4)-Ni-S(1)	82.88(4)
Cl(1)-Ni-S(2)	93.81(5)
S(4)-Ni-S(2)	163.40(4)
S(1)-Ni-S(2)	88.59(4)
Cl(1)-Ni-S(3)	93.69(4)
S(4)-Ni-S(3)	88.29(4)

S(1)-Ni-S(3)	162.32(4)
S(2)-Ni-S(3)	95.89(4)
C(1)-S(1)-Ni	99.32(15)
C(1)-S(1)-Ru	108.77(18)
Ni-S(1)-Ru	87.21(4)
C(5)-S(2)-C(2)	105.9(2)
C(5)-S(2)-Ni	106.83(16)
C(2)-S(2)-Ni	101.70(14)
C(12)-S(3)-C(13)	106.43(19)
C(12)-S(3)-Ni	107.33(15)
C(13)-S(3)-Ni	101.42(13)
C(16)-S(4)-Ni	100.74(14)
C(16)-S(4)-Ru	108.46(15)
Ni-S(4)-Ru	87.78(4)
C(2)-C(1)-S(1)	112.4(4)
C(4)-C(2)-C(3)	110.7(4)
C(4)-C(2)-C(1)	109.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	111.9(4)
C(4)-C(2)-S(2)	110.7(3)
C(3)-C(2)-S(2)	103.1(4)
C(1)-C(2)-S(2)	110.4(3)
C(6)-C(5)-S(2)	108.7(3)
C(11)-C(6)-C(7)	118.6(4)
C(11)-C(6)-C(5)	123.7(4)
C(7)-C(6)-C(5)	117.7(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121.6(4)
C(7)-C(8)-C(9)	119.3(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.4(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.9(4)
C(6)-C(11)-C(10)	119.1(4)
C(6)-C(11)-C(12)	123.6(4)
C(10)-C(11)-C(12)	117.3(4)
C(11)-C(12)-S(3)	107.5(3)
C(15)-C(13)-C(14)	109.8(4)
C(15)-C(13)-C(16)	112.0(4)
C(14)-C(13)-C(16)	108.9(3)
C(15)-C(13)-S(3)	103.6(3)
C(14)-C(13)-S(3)	111.7(3)
C(16)-C(13)-S(3)	110.8(3)
C(13)-C(16)-S(4)	111.1(3)
O(21)-C(21)-Ru	177.3(5)
O(22)-C(22)-Ru	178.2(4)
O(23)-C(23)-Ru	175.1(4)
Cl(12)-C(101)-Cl(11)	110.9(3)

Cl(23)-C(102)-Cl(22)	108.6(8)
Cl(23)-C(102)-Cl(21)	44.4(12)
Cl(22)-C(102)-Cl(21)	114.4(6)
Cl(23)-Cl(21)-C(102)	57.3(9)
Cl(21)-Cl(23)-C(102)	78.3(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	0.03650(19)	0.02936(16)	0.02794(19)	0.00351(13)	0.00656(15)	0.00883(13)
Ni	0.0259(3)	0.0294(3)	0.0260(3)	-0.00058(19)	0.0058(2)	0.00197(19)
Cl(1)	0.0334(5)	0.0398(5)	0.0407(6)	0.0035(4)	0.0115(5)	-0.0035(4)
Cl(2)	0.0401(6)	0.0409(6)	0.0392(6)	0.0011(4)	0.0133(5)	0.0084(4)
S(1)	0.0322(5)	0.0384(5)	0.0301(6)	-0.0014(4)	0.0024(5)	0.0070(4)
S(2)	0.0261(5)	0.0340(5)	0.0307(6)	-0.0039(4)	0.0073(4)	0.0001(4)
S(3)	0.0274(5)	0.0263(5)	0.0300(6)	-0.0002(4)	0.0054(4)	0.0011(4)
S(4)	0.0308(5)	0.0280(5)	0.0275(5)	0.0011(4)	0.0068(4)	0.0040(4)
O(21)	0.102(3)	0.069(3)	0.040(2)	0.0181(19)	0.015(2)	0.018(2)
O(22)	0.051(2)	0.068(2)	0.058(2)	0.0101(19)	0.0145(19)	0.0281(19)
O(23)	0.058(2)	0.0387(18)	0.059(2)	-0.0032(16)	0.0148(19)	-0.0063(16)
C(1)	0.040(3)	0.050(3)	0.025(2)	0.0016(18)	0.003(2)	0.007(2)
C(2)	0.031(2)	0.049(3)	0.029(2)	-0.0086(18)	0.001(2)	0.0024(18)
C(3)	0.032(3)	0.057(3)	0.055(4)	-0.015(3)	0.001(3)	0.001(2)
C(4)	0.054(3)	0.061(4)	0.034(3)	-0.014(2)	0.002(3)	0.007(3)
C(5)	0.028(2)	0.040(2)	0.035(3)	0.0021(18)	0.012(2)	-0.0015(17)
C(6)	0.028(2)	0.035(2)	0.036(2)	0.0037(17)	0.0167(19)	0.0015(16)
C(7)	0.038(2)	0.040(2)	0.039(3)	-0.0021(19)	0.020(2)	0.0014(18)
C(8)	0.055(3)	0.037(3)	0.056(3)	-0.001(2)	0.031(3)	0.009(2)
C(9)	0.043(3)	0.044(3)	0.063(3)	0.010(2)	0.015(3)	0.019(2)
C(10)	0.036(2)	0.044(3)	0.042(3)	0.004(2)	0.008(2)	0.0060(19)
C(11)	0.027(2)	0.032(2)	0.041(3)	0.0004(17)	0.014(2)	0.0033(16)
C(12)	0.029(2)	0.032(2)	0.038(3)	-0.0025(18)	0.008(2)	-0.0001(16)
C(13)	0.035(2)	0.0267(19)	0.026(2)	-0.0019(15)	0.0040(19)	-0.0003(15)
C(14)	0.039(3)	0.037(2)	0.036(3)	-0.002(2)	-0.004(2)	-0.0022(19)
C(15)	0.047(3)	0.037(2)	0.031(3)	0.0033(19)	0.012(2)	0.000(2)
C(16)	0.033(2)	0.0259(19)	0.028(2)	-0.0016(16)	0.005(2)	-0.0009(16)
C(21)	0.054(3)	0.038(2)	0.039(3)	0.004(2)	0.009(2)	0.011(2)
C(22)	0.044(3)	0.041(2)	0.037(3)	0.0087(19)	0.005(2)	0.011(2)

C(23)	0.043(3)	0.032(2)	0.036(3)	0.0061(18)	0.016(2)	0.0078(19)
C(101)	0.043(3)	0.056(3)	0.061(4)	0.001(3)	0.012(3)	0.007(2)
Cl(11)	0.0726(10)	0.0635(9)	0.0670(10)	-0.0029(7)	0.0233(8)	-0.0034(7)
Cl(12)	0.0654(9)	0.0598(8)	0.0823(11)	0.0099(7)	-0.0018(8)	0.0004(7)
C(102)	0.089(6)	0.135(8)	0.149(9)	-0.028(7)	-0.003(6)	0.012(6)
Cl(21)	0.074(3)	0.111(4)	0.299(10)	-0.096(5)	-0.011(4)	0.007(2)
Cl(22)	0.0850(13)	0.0959(15)	0.165(2)	-0.0117(15)	0.0308(14)	-0.0181(11)
Cl(23)	0.170(12)	0.66(3)	0.110(7)	-0.165(12)	-0.051(7)	0.212(16)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for struc.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	0.624(3)	0.740(4)	-0.0735(19)	0.033(11)
H(1B)	0.723(3)	0.743(4)	-0.0427(18)	0.024(11)
H(3A)	0.545(4)	0.513(6)	-0.069(2)	0.059(16)
H(3B)	0.575(3)	0.486(5)	-0.005(2)	0.046(15)
H(3C)	0.590(4)	0.380(7)	-0.052(3)	0.069(19)
H(4A)	0.651(3)	0.537(5)	-0.137(2)	0.053(14)
H(4B)	0.716(3)	0.413(6)	-0.107(2)	0.050(15)
H(4C)	0.754(3)	0.562(5)	-0.108(2)	0.036(13)
H(5A)	0.869(3)	0.483(5)	-0.039(2)	0.040(12)
H(5B)	0.879(3)	0.611(5)	0.0125(19)	0.039(12)
H(7)	0.921(3)	0.254(5)	-0.017(2)	0.037(12)
H(8)	1.024(3)	0.096(5)	0.038(2)	0.041(13)
H(9)	1.107(4)	0.169(6)	0.135(2)	0.072(17)
H(10)	1.076(3)	0.387(5)	0.171(2)	0.045(13)
H(12A)	0.954(3)	0.666(5)	0.1052(19)	0.031(11)
H(12B)	1.021(3)	0.617(5)	0.1614(19)	0.037(12)
H(14A)	1.013(4)	0.768(6)	0.235(2)	0.057(16)
H(14B)	0.997(3)	0.627(6)	0.271(2)	0.046(13)
H(14C)	0.979(3)	0.776(5)	0.294(2)	0.044(14)
H(15A)	0.805(3)	0.721(6)	0.285(2)	0.046(14)
H(15B)	0.844(3)	0.563(5)	0.2854(19)	0.038(12)
H(15C)	0.763(3)	0.619(4)	0.2442(19)	0.030(11)
H(16A)	0.891(3)	0.884(4)	0.1717(18)	0.024(11)
H(16B)	0.847(3)	0.913(5)	0.2286(19)	0.029(11)
H(10A)	0.574(4)	0.783(7)	0.251(3)	0.078(19)
H(10B)	0.574(4)	0.653(6)	0.193(2)	0.060(16)

**[“C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>”Ru(*p*-cymène)Cl]Cl**

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc
Empirical formula	C29 H38 Cl6 Ru S2
Formula weight	764.48
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.900(6) Å alpha = 96.280(8) deg. b = 14.225(6) Å beta = 92.949(7) deg. c = 17.531(7) Å gamma = 98.191(8) deg.
Volume, Z	3402(2) Å <sup>3</sup> , 4
Density (calculated)	1.492 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.073 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1560
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.20 mm
Theta range for data collection	1.46 to 29.07 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -9<=k<=18, -23<=l<=23
Reflections collected	21319
Independent reflections	15538 [R(int) = 0.0127]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	15538 / 0 / 913
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.120
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0957
R indices (all data)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1001
Largest diff. peak and hole	1.081 and -1.077 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	1	1	0.847463(18)	0.415920(17)	0.201722(14)	0.02348(6)
Cl(1)	1	1	0.95791(6)	0.31703(6)	0.24956(5)	0.03428(18)
S(1)	1	1	0.97756(6)	0.49827(6)	0.14026(5)	0.02761(16)
S(2)	1	1	0.81454(6)	0.30391(5)	0.08946(4)	0.02696(16)

C(1)	1	1	1.0671(3)	0.5584(3)	0.2172(2)	0.0344(7)
C(2)	1	1	1.1549(2)	0.6113(2)	0.1850(2)	0.0345(7)
C(3)	1	1	1.1511(3)	0.6985(3)	0.1580(2)	0.0353(8)
C(4)	1	1	1.2324(3)	0.7478(3)	0.1292(2)	0.0446(9)
C(5)	1	1	1.3179(3)	0.7102(4)	0.1285(3)	0.0554(12)
C(6)	1	1	1.3230(3)	0.6246(4)	0.1560(4)	0.0678(15)
C(7)	1	1	1.2422(3)	0.5742(3)	0.1838(3)	0.0543(11)
C(8)	1	1	0.7634(3)	0.1891(2)	0.1204(2)	0.0301(7)
C(9)	1	1	0.7307(2)	0.1161(2)	0.05216(19)	0.0307(7)
C(10)	1	1	0.6380(3)	0.1102(3)	0.0157(2)	0.0406(8)
C(11)	1	1	0.6092(3)	0.0440(3)	-0.0482(3)	0.0505(10)
C(12)	1	1	0.6707(4)	-0.0159(3)	-0.0769(3)	0.0512(11)
C(13)	1	1	0.7626(3)	-0.0119(3)	-0.0415(2)	0.0471(10)
C(14)	1	1	0.7926(3)	0.0540(3)	0.0233(2)	0.0374(8)
C(15)	1	1	0.9252(3)	0.2684(2)	0.0523(2)	0.0336(7)
C(16)	1	1	0.9929(3)	0.3515(3)	0.0269(2)	0.0370(8)
C(17)	1	1	1.0509(3)	0.4170(3)	0.0928(2)	0.0354(8)
C(21)	1	1	0.8031(3)	0.4492(3)	0.3225(2)	0.0424(9)
C(22)	1	1	0.8344(3)	0.5350(3)	0.2929(2)	0.0375(8)
C(23)	1	1	0.7941(3)	0.5527(2)	0.2208(2)	0.0362(8)
C(24)	1	1	0.7199(3)	0.4881(3)	0.1778(2)	0.0376(8)
C(25)	1	1	0.6889(3)	0.4022(3)	0.2093(2)	0.0392(9)
C(26)	1	1	0.7299(3)	0.3819(3)	0.2785(2)	0.0410(9)
C(27)	1	1	0.8482(4)	0.4250(4)	0.3964(2)	0.0644(13)
C(28)	1	1	0.6731(3)	0.5059(4)	0.1008(3)	0.0643(13)
C(29)	1	1	0.5775(4)	0.5405(5)	0.1125(3)	0.092(2)
C(30)	1	1	0.7374(5)	0.5625(5)	0.0548(4)	0.099(2)
Ru(2)	1	1	0.650683(18)	0.902555(18)	0.291792(14)	0.02471(6)
Cl(2)	1	1	0.54201(6)	0.75667(6)	0.25394(5)	0.03601(18)
S(3)	1	1	0.51988(6)	0.96700(6)	0.35026(5)	0.02867(17)
S(4)	1	1	0.68966(6)	0.83995(6)	0.40776(5)	0.02866(17)
C(31)	1	1	0.4262(3)	0.9691(3)	0.2727(2)	0.0330(7)
C(32)	1	1	0.3379(2)	1.0032(3)	0.30549(19)	0.0316(7)
C(33)	1	1	0.3405(3)	1.0987(3)	0.3348(2)	0.0362(8)
C(34)	1	1	0.2607(3)	1.1294(3)	0.3677(2)	0.0427(9)
C(35)	1	1	0.1769(3)	1.0656(3)	0.3722(3)	0.0486(10)
C(36)	1	1	0.1724(3)	0.9706(3)	0.3421(3)	0.0505(10)
C(37)	1	1	0.2527(3)	0.9396(3)	0.3093(2)	0.0405(8)
C(38)	1	1	0.7403(3)	0.7295(3)	0.3804(2)	0.0326(7)
C(39)	1	1	0.7737(3)	0.6886(3)	0.4509(2)	0.0360(8)
C(40)	1	1	0.8641(3)	0.7235(3)	0.4885(3)	0.0486(10)
C(41)	1	1	0.8940(4)	0.6874(4)	0.5541(3)	0.0628(14)
C(42)	1	1	0.8358(5)	0.6157(4)	0.5828(3)	0.0680(16)
C(43)	1	1	0.7461(5)	0.5784(4)	0.5455(3)	0.0622(14)

C(44)	1	1	0.7148(3)	0.6152(3)	0.4798(2)	0.0453(9)
C(45)	1	1	0.5815(3)	0.7872(3)	0.4501(2)	0.0346(8)
C(46)	1	1	0.5140(3)	0.8593(3)	0.4727(2)	0.0386(8)
C(47)	1	1	0.4523(3)	0.8823(3)	0.4049(2)	0.0361(8)
C(51)	1	1	0.6919(3)	0.9011(3)	0.1689(2)	0.0394(8)
C(52)	1	1	0.6560(3)	0.9865(3)	0.1917(2)	0.0380(8)
C(53)	1	1	0.6945(3)	1.0455(3)	0.2589(2)	0.0389(8)
C(54)	1	1	0.7730(3)	1.0256(3)	0.3048(2)	0.0404(8)
C(55)	1	1	0.8087(3)	0.9383(3)	0.2827(2)	0.0391(8)
C(56)	1	1	0.7686(3)	0.8769(3)	0.2161(2)	0.0390(8)
C(57)	1	1	0.6491(4)	0.8364(3)	0.0986(2)	0.0589(12)
C(58)	1	1	0.8188(3)	1.0968(4)	0.3732(3)	0.0702(15)
C(59)	1	1	0.8953(5)	1.0639(6)	0.4193(4)	0.110(3)
C(60)	1	1	0.7427(4)	1.1365(5)	0.4219(3)	0.089(2)
Cl(5)	1	1	0.52616(6)	0.19300(6)	0.20609(6)	0.0425(2)
Cl(6)	1	1	0.96459(6)	0.76970(6)	0.28533(6)	0.0396(2)
C(101)	1	1	0.4798(4)	0.3794(4)	0.3507(3)	0.0701(14)
Cl(11)	1	1	0.55810(12)	0.37250(11)	0.43089(9)	0.0823(4)
Cl(12)	1	1	0.49171(12)	0.49740(11)	0.32413(9)	0.0822(4)
C(102)	1	1	0.1695(4)	0.7102(4)	0.3857(3)	0.0752(16)
Cl(13)	1	1	0.27904(13)	0.66870(13)	0.38774(14)	0.1113(7)
Cl(14)	1	1	0.08232(13)	0.63553(18)	0.42817(9)	0.1124(7)
C(103)	1	1	0.0313(4)	0.9466(4)	0.1643(3)	0.0634(13)
Cl(15)	1	1	-0.03592(11)	0.89231(10)	0.07914(8)	0.0768(4)
Cl(16)	1	1	0.00965(10)	1.06521(9)	0.18884(8)	0.0724(4)
C(104)	0.613(1)		0.2776(8)	0.2388(7)	0.1770(5)	0.067(3)
Cl(17)	0.613(1)		0.2424(3)	0.3183(2)	0.24674(16)	0.0878(12)
Cl(18)	0.613(1)		0.2459(3)	0.2681(2)	0.08426(15)	0.1054(17)
C(105)	0.387(1)		0.3251(16)	0.311(3)	0.171(3)	0.27(3)
Cl(20)	0.387(1)		0.341(2)	0.3325(18)	0.1008(13)	0.414(18)
Cl(19)	0.387(1)		0.2246(8)	0.2691(11)	0.2021(10)	0.209(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for struc.

Ru(1)-C(23)	2.178(3)
Ru(1)-C(25)	2.197(4)
Ru(1)-C(26)	2.205(3)
Ru(1)-C(24)	2.216(3)
Ru(1)-C(22)	2.232(4)
Ru(1)-C(21)	2.256(4)
Ru(1)-S(2)	2.3738(11)
Ru(1)-S(1)	2.3825(10)
Ru(1)-Cl(1)	2.4042(10)
S(1)-C(17)	1.811(4)

S(1)-C(1)	1.836(4)
S(2)-C(15)	1.817(4)
S(2)-C(8)	1.836(3)
C(1)-C(2)	1.508(5)
C(2)-C(3)	1.382(5)
C(2)-C(7)	1.391(5)
C(3)-C(4)	1.392(5)
C(4)-C(5)	1.372(6)
C(5)-C(6)	1.367(7)
C(6)-C(7)	1.384(7)
C(8)-C(9)	1.502(5)
C(9)-C(14)	1.393(5)
C(9)-C(10)	1.397(5)
C(10)-C(11)	1.385(6)
C(11)-C(12)	1.366(7)
C(12)-C(13)	1.382(6)
C(13)-C(14)	1.396(5)
C(15)-C(16)	1.524(5)
C(16)-C(17)	1.519(5)
C(21)-C(22)	1.400(6)
C(21)-C(26)	1.424(6)
C(21)-C(27)	1.504(6)
C(22)-C(23)	1.418(5)
C(23)-C(24)	1.405(5)
C(24)-C(25)	1.417(5)
C(24)-C(28)	1.530(6)
C(25)-C(26)	1.390(6)
C(28)-C(30)	1.452(8)
C(28)-C(29)	1.497(7)
Ru(2)-C(53)	2.186(4)
Ru(2)-C(55)	2.200(4)
Ru(2)-C(56)	2.207(4)
Ru(2)-C(52)	2.227(4)
Ru(2)-C(54)	2.242(4)
Ru(2)-C(51)	2.257(4)
Ru(2)-S(4)	2.3749(11)
Ru(2)-S(3)	2.3786(10)
Ru(2)-Cl(2)	2.3939(11)
S(3)-C(47)	1.809(4)
S(3)-C(31)	1.839(4)
S(4)-C(45)	1.814(4)
S(4)-C(38)	1.838(3)
C(31)-C(32)	1.501(5)
C(32)-C(37)	1.392(5)

C(32)-C(33)	1.394(5)
C(33)-C(34)	1.379(5)
C(34)-C(35)	1.383(6)
C(35)-C(36)	1.387(6)
C(36)-C(37)	1.386(6)
C(38)-C(39)	1.502(5)
C(39)-C(40)	1.387(6)
C(39)-C(44)	1.390(6)
C(40)-C(41)	1.379(6)
C(41)-C(42)	1.366(8)
C(42)-C(43)	1.385(8)
C(43)-C(44)	1.390(6)
C(45)-C(46)	1.521(5)
C(46)-C(47)	1.522(5)
C(51)-C(52)	1.406(5)
C(51)-C(56)	1.420(6)
C(51)-C(57)	1.496(6)
C(52)-C(53)	1.403(6)
C(53)-C(54)	1.402(6)
C(54)-C(55)	1.424(5)
C(54)-C(58)	1.530(6)
C(55)-C(56)	1.416(6)
C(58)-C(59)	1.462(8)
C(58)-C(60)	1.526(7)
C(101)-Cl(11)	1.753(6)
C(101)-Cl(12)	1.778(6)
C(102)-Cl(13)	1.710(6)
C(102)-Cl(14)	1.747(6)
C(103)-Cl(15)	1.760(6)
C(103)-Cl(16)	1.767(5)
C(104)-Cl(17)	1.712(8)
C(104)-Cl(18)	1.771(9)
C(105)-Cl(20)	1.32(4)
C(105)-Cl(19)	1.59(3)
C(23)-Ru(1)-C(25)	66.44(14)
C(23)-Ru(1)-C(26)	78.81(14)
C(25)-Ru(1)-C(26)	36.83(16)
C(23)-Ru(1)-C(24)	37.29(14)
C(25)-Ru(1)-C(24)	37.44(14)
C(26)-Ru(1)-C(24)	67.56(15)
C(23)-Ru(1)-C(22)	37.50(14)
C(25)-Ru(1)-C(22)	78.21(14)
C(26)-Ru(1)-C(22)	66.13(14)

C(24)-Ru(1)-C(22)	67.60(14)
C(23)-Ru(1)-C(21)	66.87(14)
C(25)-Ru(1)-C(21)	66.67(15)
C(26)-Ru(1)-C(21)	37.21(15)
C(24)-Ru(1)-C(21)	80.06(14)
C(22)-Ru(1)-C(21)	36.36(14)
C(23)-Ru(1)-S(2)	126.16(11)
C(25)-Ru(1)-S(2)	86.65(10)
C(26)-Ru(1)-S(2)	107.07(11)
C(24)-Ru(1)-S(2)	94.10(10)
C(22)-Ru(1)-S(2)	161.68(10)
C(21)-Ru(1)-S(2)	143.26(11)
C(23)-Ru(1)-S(1)	86.52(10)
C(25)-Ru(1)-S(1)	141.81(11)
C(26)-Ru(1)-S(1)	162.91(10)
C(24)-Ru(1)-S(1)	105.43(10)
C(22)-Ru(1)-S(1)	96.87(10)
C(21)-Ru(1)-S(1)	127.99(11)
S(2)-Ru(1)-S(1)	88.63(4)
C(23)-Ru(1)-Cl(1)	145.05(11)
C(25)-Ru(1)-Cl(1)	128.30(11)
C(26)-Ru(1)-Cl(1)	97.62(11)
C(24)-Ru(1)-Cl(1)	165.06(10)
C(22)-Ru(1)-Cl(1)	109.10(11)
C(21)-Ru(1)-Cl(1)	89.16(10)
S(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.36(4)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	89.35(4)
C(17)-S(1)-C(1)	99.16(18)
C(17)-S(1)-Ru(1)	112.00(13)
C(1)-S(1)-Ru(1)	106.52(12)
C(15)-S(2)-C(8)	98.08(16)
C(15)-S(2)-Ru(1)	112.02(12)
C(8)-S(2)-Ru(1)	107.00(12)
C(2)-C(1)-S(1)	111.5(2)
C(3)-C(2)-C(7)	118.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.9(3)
C(7)-C(2)-C(1)	120.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	120.9(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.6(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(5)
C(6)-C(7)-C(2)	119.9(4)
C(9)-C(8)-S(2)	110.7(2)
C(14)-C(9)-C(10)	118.7(3)

C(14)-C(9)-C(8)	120.8(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.9(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)	119.7(4)
C(9)-C(14)-C(13)	120.4(4)
C(16)-C(15)-S(2)	112.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	114.0(3)
C(16)-C(17)-S(1)	111.7(3)
C(22)-C(21)-C(26)	118.0(4)
C(22)-C(21)-C(27)	121.9(4)
C(26)-C(21)-C(27)	120.0(4)
C(22)-C(21)-Ru(1)	70.9(2)
C(26)-C(21)-Ru(1)	69.5(2)
C(27)-C(21)-Ru(1)	128.4(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.2(4)
C(21)-C(22)-Ru(1)	72.7(2)
C(23)-C(22)-Ru(1)	69.2(2)
C(24)-C(23)-C(22)	122.4(3)
C(24)-C(23)-Ru(1)	72.8(2)
C(22)-C(23)-Ru(1)	73.3(2)
C(23)-C(24)-C(25)	116.3(3)
C(23)-C(24)-C(28)	123.8(4)
C(25)-C(24)-C(28)	119.9(4)
C(23)-C(24)-Ru(1)	69.9(2)
C(25)-C(24)-Ru(1)	70.5(2)
C(28)-C(24)-Ru(1)	129.7(3)
C(26)-C(25)-C(24)	122.3(4)
C(26)-C(25)-Ru(1)	71.9(2)
C(24)-C(25)-Ru(1)	72.0(2)
C(25)-C(26)-C(21)	120.8(3)
C(25)-C(26)-Ru(1)	71.3(2)
C(21)-C(26)-Ru(1)	73.3(2)
C(30)-C(28)-C(29)	114.6(5)
C(30)-C(28)-C(24)	114.7(4)
C(29)-C(28)-C(24)	110.1(4)
C(53)-Ru(2)-C(55)	66.47(14)
C(53)-Ru(2)-C(56)	78.73(14)
C(55)-Ru(2)-C(56)	37.49(15)
C(53)-Ru(2)-C(52)	37.07(15)
C(55)-Ru(2)-C(52)	78.40(14)
C(56)-Ru(2)-C(52)	66.06(14)
C(53)-Ru(2)-C(54)	36.89(14)

C(55)-Ru(2)-C(54)	37.38(14)
C(56)-Ru(2)-C(54)	67.60(14)
C(52)-Ru(2)-C(54)	66.83(15)
C(53)-Ru(2)-C(51)	66.75(14)
C(55)-Ru(2)-C(51)	67.21(15)
C(56)-Ru(2)-C(51)	37.08(14)
C(52)-Ru(2)-C(51)	36.54(13)
C(54)-Ru(2)-C(51)	79.74(14)
C(53)-Ru(2)-S(4)	129.31(11)
C(55)-Ru(2)-S(4)	86.72(11)
C(56)-Ru(2)-S(4)	105.85(11)
C(52)-Ru(2)-S(4)	163.47(11)
C(54)-Ru(2)-S(4)	96.93(11)
C(51)-Ru(2)-S(4)	141.30(10)
C(53)-Ru(2)-S(3)	86.08(10)
C(55)-Ru(2)-S(3)	140.13(11)
C(56)-Ru(2)-S(3)	163.02(10)
C(52)-Ru(2)-S(3)	97.19(10)
C(54)-Ru(2)-S(3)	104.20(10)
C(51)-Ru(2)-S(3)	128.80(10)
S(4)-Ru(2)-S(3)	89.61(4)
C(53)-Ru(2)-Cl(2)	142.42(11)
C(55)-Ru(2)-Cl(2)	130.83(11)
C(56)-Ru(2)-Cl(2)	98.81(11)
C(52)-Ru(2)-Cl(2)	107.38(11)
C(54)-Ru(2)-Cl(2)	166.35(10)
C(51)-Ru(2)-Cl(2)	88.57(10)
S(4)-Ru(2)-Cl(2)	87.76(4)
S(3)-Ru(2)-Cl(2)	88.59(4)
C(47)-S(3)-C(31)	98.97(18)
C(47)-S(3)-Ru(2)	111.43(13)
C(31)-S(3)-Ru(2)	106.66(12)
C(45)-S(4)-C(38)	98.12(17)
C(45)-S(4)-Ru(2)	111.91(13)
C(38)-S(4)-Ru(2)	106.77(12)
C(32)-C(31)-S(3)	110.1(2)
C(37)-C(32)-C(33)	118.7(3)
C(37)-C(32)-C(31)	120.8(3)
C(33)-C(32)-C(31)	120.5(3)
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(4)
C(33)-C(34)-C(35)	120.4(4)
C(34)-C(35)-C(36)	119.8(4)
C(37)-C(36)-C(35)	119.9(4)
C(36)-C(37)-C(32)	120.7(4)

C(39)-C(38)-S(4)	110.4(2)
C(40)-C(39)-C(44)	118.7(4)
C(40)-C(39)-C(38)	120.6(4)
C(44)-C(39)-C(38)	120.7(4)
C(41)-C(40)-C(39)	120.6(5)
C(42)-C(41)-C(40)	120.7(5)
C(41)-C(42)-C(43)	119.8(4)
C(42)-C(43)-C(44)	119.9(5)
C(43)-C(44)-C(39)	120.3(5)
C(46)-C(45)-S(4)	112.8(3)
C(45)-C(46)-C(47)	113.3(3)
C(46)-C(47)-S(3)	112.1(3)
C(52)-C(51)-C(56)	117.6(4)
C(52)-C(51)-C(57)	121.3(4)
C(56)-C(51)-C(57)	121.1(4)
C(52)-C(51)-Ru(2)	70.6(2)
C(56)-C(51)-Ru(2)	69.5(2)
C(57)-C(51)-Ru(2)	129.7(3)
C(53)-C(52)-C(51)	121.0(4)
C(53)-C(52)-Ru(2)	69.9(2)
C(51)-C(52)-Ru(2)	72.9(2)
C(54)-C(53)-C(52)	122.6(3)
C(54)-C(53)-Ru(2)	73.8(2)
C(52)-C(53)-Ru(2)	73.1(2)
C(53)-C(54)-C(55)	116.5(4)
C(53)-C(54)-C(58)	120.7(4)
C(55)-C(54)-C(58)	122.7(4)
C(53)-C(54)-Ru(2)	69.4(2)
C(55)-C(54)-Ru(2)	69.7(2)
C(58)-C(54)-Ru(2)	133.5(3)
C(56)-C(55)-C(54)	121.3(4)
C(56)-C(55)-Ru(2)	71.5(2)
C(54)-C(55)-Ru(2)	72.9(2)
C(55)-C(56)-C(51)	120.9(3)
C(55)-C(56)-Ru(2)	71.0(2)
C(51)-C(56)-Ru(2)	73.4(2)
C(59)-C(58)-C(60)	112.7(5)
C(59)-C(58)-C(54)	114.9(5)
C(60)-C(58)-C(54)	112.5(4)
Cl(11)-C(101)-Cl(12)	111.6(3)
Cl(13)-C(102)-Cl(14)	110.9(3)
Cl(15)-C(103)-Cl(16)	111.9(3)
Cl(17)-C(104)-Cl(18)	110.7(5)
Cl(20)-C(105)-Cl(19)	127(3)



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	0.02355(12)	0.02231(12)	0.02499(13)	0.00340(9)	0.00482(9)	0.00321(9)
Cl(1)	0.0359(4)	0.0393(4)	0.0306(4)	0.0069(3)	0.0004(3)	0.0144(3)
S(1)	0.0264(4)	0.0262(4)	0.0291(4)	0.0024(3)	0.0051(3)	-0.0004(3)
S(2)	0.0285(4)	0.0248(4)	0.0267(4)	0.0036(3)	0.0035(3)	0.0003(3)
C(1)	0.0327(18)	0.0342(18)	0.0323(18)	-0.0017(15)	-0.0004(14)	-0.0037(15)
C(2)	0.0304(17)	0.0341(18)	0.0338(18)	-0.0034(14)	-0.0027(14)	-0.0050(14)
C(3)	0.0324(18)	0.0381(19)	0.0332(18)	0.0010(15)	0.0001(14)	0.0008(15)
C(4)	0.044(2)	0.047(2)	0.038(2)	0.0062(18)	-0.0004(16)	-0.0089(18)
C(5)	0.034(2)	0.066(3)	0.058(3)	0.002(2)	0.0050(19)	-0.014(2)
C(6)	0.027(2)	0.066(3)	0.109(4)	0.008(3)	0.004(2)	0.004(2)
C(7)	0.033(2)	0.044(2)	0.085(3)	0.009(2)	-0.002(2)	0.0022(18)
C(8)	0.0312(17)	0.0266(16)	0.0320(18)	0.0058(13)	0.0077(14)	-0.0014(13)
C(9)	0.0326(17)	0.0250(16)	0.0330(17)	0.0063(13)	0.0047(13)	-0.0039(13)
C(10)	0.0341(19)	0.041(2)	0.045(2)	0.0072(17)	0.0034(16)	-0.0003(16)
C(11)	0.042(2)	0.052(2)	0.051(2)	0.004(2)	-0.0112(19)	-0.0101(19)
C(12)	0.067(3)	0.038(2)	0.041(2)	-0.0019(18)	-0.004(2)	-0.010(2)
C(13)	0.057(3)	0.032(2)	0.050(2)	-0.0009(17)	0.008(2)	-0.0013(18)
C(14)	0.037(2)	0.0298(18)	0.044(2)	0.0059(15)	0.0001(16)	0.0006(15)
C(15)	0.0347(18)	0.0303(17)	0.0337(19)	-0.0024(15)	0.0106(15)	-0.0001(14)
C(16)	0.039(2)	0.0371(19)	0.0310(18)	-0.0022(15)	0.0139(16)	-0.0059(16)
C(17)	0.0275(17)	0.0341(18)	0.043(2)	-0.0032(16)	0.0128(15)	0.0000(14)
C(21)	0.053(2)	0.048(2)	0.0327(19)	0.0061(16)	0.0173(17)	0.0231(19)
C(22)	0.0346(19)	0.0383(19)	0.039(2)	-0.0067(16)	0.0105(15)	0.0087(16)
C(23)	0.041(2)	0.0246(17)	0.046(2)	0.0072(15)	0.0163(16)	0.0090(14)
C(24)	0.0326(18)	0.044(2)	0.040(2)	0.0053(16)	0.0069(15)	0.0154(16)
C(25)	0.0254(17)	0.0335(19)	0.057(2)	-0.0045(17)	0.0116(16)	0.0023(15)
C(26)	0.045(2)	0.0313(19)	0.053(2)	0.0113(17)	0.0297(18)	0.0099(16)
C(27)	0.090(4)	0.079(3)	0.032(2)	0.009(2)	0.012(2)	0.034(3)
C(28)	0.055(3)	0.094(4)	0.052(3)	0.014(3)	-0.002(2)	0.032(3)
C(29)	0.077(4)	0.147(6)	0.066(4)	0.011(4)	-0.005(3)	0.064(4)
C(30)	0.099(5)	0.145(6)	0.072(4)	0.056(4)	0.013(3)	0.049(4)
Ru(2)	0.02336(12)	0.02540(13)	0.02636(13)	0.00439(10)	0.00433(9)	0.00504(9)
Cl(2)	0.0373(4)	0.0333(4)	0.0340(4)	0.0004(3)	0.0012(3)	-0.0031(3)
S(3)	0.0270(4)	0.0313(4)	0.0293(4)	0.0047(3)	0.0047(3)	0.0075(3)

S(4)	0.0292(4)	0.0309(4)	0.0277(4)	0.0047(3)	0.0034(3)	0.0092(3)
C(31)	0.0303(17)	0.039(2)	0.0318(18)	0.0071(15)	0.0024(14)	0.0086(15)
C(32)	0.0273(16)	0.0396(19)	0.0294(17)	0.0067(14)	-0.0023(13)	0.0090(14)
C(33)	0.0320(18)	0.0345(19)	0.043(2)	0.0083(16)	0.0024(15)	0.0069(15)
C(34)	0.038(2)	0.042(2)	0.050(2)	0.0026(18)	0.0033(17)	0.0151(17)
C(35)	0.0288(19)	0.063(3)	0.056(3)	0.003(2)	0.0045(17)	0.0155(18)
C(36)	0.0245(18)	0.060(3)	0.064(3)	0.007(2)	-0.0013(18)	-0.0006(18)
C(37)	0.0345(19)	0.040(2)	0.045(2)	0.0010(17)	-0.0031(16)	0.0038(16)
C(38)	0.0356(19)	0.0331(18)	0.0318(18)	0.0042(14)	0.0054(15)	0.0132(15)
C(39)	0.041(2)	0.0352(18)	0.0368(19)	0.0061(15)	0.0089(15)	0.0189(15)
C(40)	0.041(2)	0.060(3)	0.049(2)	0.008(2)	0.0022(18)	0.024(2)
C(41)	0.063(3)	0.083(4)	0.049(3)	0.006(3)	-0.007(2)	0.038(3)
C(42)	0.096(4)	0.085(4)	0.040(2)	0.018(3)	0.006(3)	0.060(3)
C(43)	0.095(4)	0.054(3)	0.052(3)	0.026(2)	0.030(3)	0.038(3)
C(44)	0.054(3)	0.037(2)	0.049(2)	0.0088(18)	0.009(2)	0.0159(19)
C(45)	0.0349(18)	0.0391(19)	0.0346(19)	0.0128(16)	0.0103(15)	0.0120(15)
C(46)	0.042(2)	0.049(2)	0.0306(18)	0.0127(17)	0.0152(16)	0.0181(18)
C(47)	0.0280(17)	0.045(2)	0.040(2)	0.0129(17)	0.0124(15)	0.0125(16)
C(51)	0.047(2)	0.042(2)	0.0315(18)	0.0116(15)	0.0151(16)	0.0051(16)
C(52)	0.0371(19)	0.041(2)	0.041(2)	0.0178(16)	0.0110(16)	0.0104(16)
C(53)	0.0344(19)	0.0274(18)	0.057(2)	0.0104(16)	0.0157(17)	0.0044(15)
C(54)	0.0284(18)	0.0372(19)	0.054(2)	0.0027(17)	0.0092(16)	-0.0012(15)
C(55)	0.0281(18)	0.045(2)	0.048(2)	0.0138(17)	0.0119(16)	0.0070(15)
C(56)	0.041(2)	0.036(2)	0.046(2)	0.0116(16)	0.0218(17)	0.0135(16)
C(57)	0.082(3)	0.062(3)	0.032(2)	0.0026(19)	0.013(2)	0.008(2)
C(58)	0.044(3)	0.076(3)	0.078(4)	-0.018(3)	-0.002(2)	-0.013(2)
C(59)	0.069(4)	0.152(7)	0.093(5)	-0.017(5)	-0.028(4)	-0.003(4)
C(60)	0.075(4)	0.096(4)	0.080(4)	-0.041(3)	0.000(3)	-0.002(3)
Cl(5)	0.0337(4)	0.0277(4)	0.0669(6)	0.0064(4)	0.0176(4)	0.0022(3)
Cl(6)	0.0314(4)	0.0292(4)	0.0619(6)	0.0118(4)	0.0103(4)	0.0093(3)
C(101)	0.059(3)	0.060(3)	0.088(4)	-0.006(3)	0.025(3)	0.004(2)
Cl(11)	0.0910(10)	0.0741(9)	0.0828(10)	0.0247(7)	0.0236(8)	-0.0025(7)
Cl(12)	0.0943(11)	0.0692(9)	0.0846(10)	0.0086(7)	0.0097(8)	0.0167(8)
C(102)	0.106(4)	0.065(3)	0.051(3)	-0.002(2)	-0.019(3)	0.014(3)
Cl(13)	0.0810(11)	0.0807(11)	0.1722(19)	0.0491(12)	-0.0128(11)	-0.0064(8)
Cl(14)	0.0882(11)	0.205(2)	0.0647(9)	0.0575(12)	0.0142(8)	0.0586(13)
C(103)	0.056(3)	0.065(3)	0.081(4)	0.037(3)	0.019(3)	0.022(2)
Cl(15)	0.0964(10)	0.0729(8)	0.0709(8)	0.0044(7)	0.0220(7)	0.0436(8)
Cl(16)	0.0786(9)	0.0562(7)	0.0837(9)	0.0177(6)	-0.0060(7)	0.0114(6)
C(104)	0.077(6)	0.069(6)	0.060(5)	-0.009(4)	-0.005(4)	0.039(5)
Cl(17)	0.132(3)	0.086(2)	0.0599(16)	0.0045(13)	0.0063(15)	0.0687(19)
Cl(18)	0.193(4)	0.086(2)	0.0553(16)	0.0027(13)	0.0136(17)	0.085(2)
C(105)	0.062(13)	0.27(4)	0.53(7)	0.32(5)	-0.04(2)	-0.033(18)
Cl(20)	0.58(4)	0.41(3)	0.40(2)	0.28(2)	0.27(3)	0.31(3)

Cl(19) 0.166(9) 0.234(14) 0.285(17) 0.153(13) 0.085(10) 0.111(9)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for struc.

	Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1	1	1.085(2)	0.512(3)	0.249(2)	0.029(9)
H(1B)	1	1	1.033(3)	0.604(3)	0.246(2)	0.029(9)
H(3)	1	1	1.093(3)	0.725(3)	0.159(2)	0.038(10)
H(4)	1	1	1.228(3)	0.808(3)	0.110(3)	0.055(13)
H(5)	1	1	1.372(4)	0.740(3)	0.112(3)	0.062(14)
H(6)	1	1	1.372(4)	0.596(4)	0.153(3)	0.076(17)
H(7)	1	1	1.247(3)	0.516(3)	0.202(2)	0.044(11)
H(8A)	1	1	0.815(3)	0.173(2)	0.155(2)	0.030(9)
H(8B)	1	1	0.712(3)	0.204(3)	0.146(2)	0.035(10)
H(10)	1	1	0.597(3)	0.153(3)	0.035(2)	0.042(11)
H(11)	1	1	0.549(3)	0.034(3)	-0.072(3)	0.060(14)
H(12)	1	1	0.650(3)	-0.057(3)	-0.118(3)	0.055(13)
H(13)	1	1	0.804(3)	-0.051(3)	-0.062(3)	0.059(14)
H(14)	1	1	0.852(3)	0.054(3)	0.051(2)	0.037(10)
H(15A)	1	1	0.905(3)	0.223(3)	0.009(2)	0.030(9)
H(15B)	1	1	0.960(2)	0.243(2)	0.095(2)	0.027(9)
H(16A)	1	1	0.957(3)	0.384(3)	-0.005(3)	0.050(12)
H(16B)	1	1	1.040(3)	0.325(3)	-0.008(2)	0.048(11)
H(17A)	1	1	1.103(3)	0.458(3)	0.076(2)	0.030(9)
H(17B)	1	1	1.077(3)	0.380(3)	0.130(2)	0.030(9)
H(22)	1	1	0.888(3)	0.580(3)	0.318(2)	0.050(12)
H(23)	1	1	0.819(3)	0.609(3)	0.203(2)	0.030(9)
H(25)	1	1	0.643(3)	0.359(3)	0.183(2)	0.036(10)
H(26)	1	1	0.709(3)	0.327(3)	0.295(2)	0.050(12)
H(27A)	1	1	0.8007	0.4259	0.4359	0.097
H(27B)	1	1	0.9058	0.4722	0.4135	0.097
H(27C)	1	1	0.8673	0.3612	0.3880	0.097
H(28)	1	1	0.6566	0.4414	0.0703	0.077
H(29A)	1	1	0.5875	0.5982	0.1497	0.139
H(29B)	1	1	0.5326	0.4906	0.1321	0.139
H(29C)	1	1	0.5499	0.5552	0.0634	0.139
H(30A)	1	1	0.7041	0.5648	0.0045	0.148
H(30B)	1	1	0.7965	0.5333	0.0477	0.148
H(30C)	1	1	0.7549	0.6276	0.0812	0.148
H(31A)	1	1	0.457(3)	1.013(3)	0.244(2)	0.043(11)
H(31B)	1	1	0.409(2)	0.905(3)	0.247(2)	0.028(9)
H(33)	1	1	0.396(3)	1.140(3)	0.334(2)	0.043(11)

H(34)	1	1	0.262(4)	1.195(4)	0.387(3)	0.076(16)
H(35)	1	1	0.119(3)	1.089(3)	0.394(3)	0.059(13)
H(36)	1	1	0.116(4)	0.926(3)	0.343(3)	0.063(14)
H(37)	1	1	0.252(3)	0.878(3)	0.289(2)	0.049(12)
H(38A)	1	1	0.690(3)	0.689(3)	0.350(2)	0.029(9)
H(38B)	1	1	0.795(3)	0.748(3)	0.352(2)	0.041(11)
H(40)	1	1	0.902(4)	0.769(4)	0.465(3)	0.071(16)
H(41)	1	1	0.947(4)	0.709(4)	0.580(3)	0.076(18)
H(42)	1	1	0.857(3)	0.594(3)	0.628(3)	0.054(12)
H(43)	1	1	0.700(4)	0.524(4)	0.561(3)	0.083(17)
H(44)	1	1	0.658(3)	0.590(3)	0.455(2)	0.027(9)
H(45A)	1	1	0.551(2)	0.736(3)	0.412(2)	0.026(9)
H(45B)	1	1	0.604(3)	0.763(3)	0.495(2)	0.035(10)
H(46A)	1	1	0.469(3)	0.833(3)	0.508(2)	0.047(11)
H(46B)	1	1	0.553(3)	0.915(3)	0.502(2)	0.051(12)
H(47A)	1	1	0.429(3)	0.823(3)	0.367(2)	0.037(10)
H(47B)	1	1	0.403(3)	0.912(3)	0.420(2)	0.039(10)
H(52)	1	1	0.601(3)	1.003(3)	0.163(2)	0.043(11)
H(53)	1	1	0.669(3)	1.098(3)	0.272(2)	0.043(11)
H(55)	1	1	0.856(3)	0.916(3)	0.314(2)	0.039(10)
H(56)	1	1	0.790(3)	0.823(3)	0.210(2)	0.048(12)
H(57A)	1	1	0.6838	0.8546	0.0539	0.088
H(57B)	1	1	0.5801	0.8421	0.0903	0.088
H(57C)	1	1	0.6556	0.7701	0.1057	0.088
H(58)	1	1	0.8523	1.1527	0.3500	0.084
H(59A)	1	1	0.8669	1.0092	0.4444	0.166
H(59B)	1	1	0.9248	1.1159	0.4585	0.166
H(59C)	1	1	0.9452	1.0447	0.3860	0.166
H(60A)	1	1	0.7075	1.0852	0.4472	0.134
H(60B)	1	1	0.6966	1.1627	0.3889	0.134
H(60C)	1	1	0.7750	1.1873	0.4610	0.134
H(10A)	1	1	0.4117	0.3592	0.3627	0.084
H(10B)	1	1	0.4948	0.3350	0.3069	0.084
H(10C)	1	1	0.1469	0.7135	0.3317	0.090
H(10D)	1	1	0.1775	0.7756	0.4134	0.090
H(105)	1	1	0.014(4)	0.910(4)	0.200(3)	0.068(15)
H(106)	1	1	0.098(4)	0.947(4)	0.154(3)	0.078(16)
H(10E)	0.611(8)	0.2456	0.1734	0.1825	0.081	
H(10F)	0.611(8)	0.3490	0.2399	0.1833	0.081	
H(10G)	0.381(8)	0.3495	0.3700	0.2056	0.328	
H(10H)	0.381(8)	0.3700	0.2648	0.1809	0.328	